

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**Diana Filipa Pereira Gaspar**

**Desenvolvimento de células solares  
de Si nano-estruturado para aplicação  
em azulejos solares**

*Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia de Materiais, pela Universidade Nova de Lisboa,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia*

**Orientador:**

Prof. Doutora Isabel Ferreira  
(DCM, FCT/UNL)

**Co-orientador:**

Prof. Doutor Hugo Águas  
(DCM, FCT/UNL)

**LISBOA**

**2010**

**nº de arquivo**

**“Copyright”**

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**Diana Filipa Pereira Gaspar**

**Desenvolvimento de células solares  
de Si nano-estruturado para aplicação  
em azulejos solares**

*Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia de Materiais, pela Universidade Nova de Lisboa,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia*

**Orientador:**

Prof. Doutora Isabel Ferreira  
(DCM, FCT/UNL)

**Co-orientador:**

Prof. Doutor Hugo Águas  
(DCM, FCT/UNL)

**LISBOA**

**2010**

“The height of your accomplishments  
will equal the depth of your  
convictions.”

William F. Scolavino



## Agradecimentos

Agradecer a alguém talvez seja um dos gestos mais dignos que o Homem pode ter; como tal não poderia deixar de prestar os meus agradecimentos a quem algum dia trouxe algo de bom para a minha vida.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, a Prof. Doutora Isabel Ferreira. Quero agradecer por acreditar em mim e me dar a possibilidade de fazer o meu estágio, pelo acompanhamento, motivação e entusiasmo.

Quero também agradecer por me ter apresentado a este projecto desafiante, onde todos os dias existem novas motivações e dificuldades a contornar tornando os meus dias desprovidos de monotonia e ócio. ☺

Ao meu co-orientador Prof. Doutor Hugo Águas pela disponibilidade para esclarecimento de dúvidas que foram surgindo, pelo acompanhamento, interesse e sugestões ao longo do estágio, bem como pela possibilidade de participar neste projecto do qual tanto me orgulho e me apraz fazer parte desde o primeiro minuto. Obrigada pela oportunidade!

Ao Prof. Doutor Rodrigo Martins e Prof. Doutora Elvira Fortunato pela disponibilidade de utilização dos laboratórios e infra-estruturas no período de estágio.

Tive a possibilidade de trabalhar com profissionais excepcionais, a Equipa Cemat/CEMOP, e todos eles de alguma forma me ajudaram e permitiram a minha evolução, a eles dedico os dois parágrafos seguintes sabendo que as palavras escritas são poucas tendo em conta tudo o que me ensinaram.

Quero agradecer à Eng. Lúcia Gomes e Eng. Leonardo Silva por me acolherem e ensinarem, pela paciência, companhia de muitas horas, amizade e carinho. Aos dois muito obrigada.

Um agradecimento especial à *Solar Cell Team*: Eng. Andreia Araújo, Doutor Sergej Filonovich, Doutor Sanjay Ram e Eng. António Vicente; preciosa ajuda na etapa final desta tese na produção e caracterização de filmes e de células. Obrigada pelas

orientações e pela disponibilidade para me ensinarem. Muito obrigada pela vossa ajuda que tanto engrandeceu o meu trabalho!

Ao Doutor Pedro Barquinha, ao Eng. Gonçalo Gonçalves, à Eng. Alexandra Gonçalves, à Eng. Sónia Pereira, ao Eng. Nuno Correia, à Eng. Raquel Barros, à Eng. Cláudia Baptista, à Doutora Joana Pinto, à Lic. Rita Albuquerque, ao Doutor Luís Pereira e a todos os que eventualmente me esqueci mas que de alguma forma me ajudaram e enriqueceram a minha experiência, agradeço pela disponibilidade quando tinha questões e sempre que necessitava de ajuda em equipamentos, ou na tentativa de interpretação de dados. Carla, Sara e Sónia pela disponibilidade e simpatia. Obrigada pela paciência e pela amizade.

Um especial obrigada à Doutora Joana Pinto e ao Doutor Elangovan Elanmurugu pelas muitas medidas de DRX e pela ajuda na interpretação de resultados.

Também quero prestar os meus agradecimentos a pessoas que sem intervirem directamente neste projecto de alguma forma fazem ou fizeram parte da minha vida e que de alguma forma trouxeram “luz” ao meu quotidiano.

Ao Bruno, Teresa, Ana B., Raquel, Iwona, Cláudia B., Adriana, Joana, Sophie e Tiago agradeço a vossa amizade que torna a minha vida um “local” mais bonito.

Desculpem todos os que eventualmente me esqueci ou quem não referi (e são tantos!) mas que sabem que são muito importantes para mim e que de alguma forma contribuíram um pouco para a pessoa que sou.

A duas pessoas **muito especiais** na minha vida, presença constante mesmo quando não estão junto de mim; todos os dias vos trago comigo, M.Diniz e *M.Nisa*. Obrigada por sempre olharem por mim e eu sempre aqui estarei para vós!

Finalmente quero agradecer à minha família, mãe, pai e Rodrigo. Obrigada pela coragem, motivação, carinho, compreensão, sacrifício, amor e por nunca deixarem de estar ao meu lado e nunca me deixarem desistir.

Obrigada por me darem a possibilidade de ser quem quero ser.

A vós dedico todas as minhas pequenas vitórias diárias.

A todos vós muito obrigada!

## Resumo

O crescente aumento do consumo de energia e a dependência de recursos energéticos não renováveis está a sensibilizar a Humanidade para as questões energéticas e a necessidade de adopção de fontes de energia mais limpas e menos dependentes de fontes esgotáveis. Na última década têm sido feito um esforço para contrariar o cenário actual da dependência energética, as energias limpas têm surgido como uma possibilidade viável mas ainda longe de ser suficiente para satisfazer os elevados consumos. Destas energias limpas a fotovoltaica (PV) revela-se como uma das mais promissoras.

Neste trabalho é proposto um novo conceito no campo da energia PV, alargando ainda mais a sua aplicabilidade, pretende-se desenvolver células solares de Si nano-estruturado para aplicação em azulejos solares de forma a tornar um elemento meramente decorativo e passivo num novo produto com a possibilidade de gerar energia, tornando-o um elemento activo nos edifícios onde se encontrem implantados. A estrutura estudada foi: azulejo/metal/n/i/b2/b1/p/TCO, sendo as camadas semicondutoras n, i, b1, b2, p produzidas por deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) utilizando radiofrequência de 27,12MHz e 13,56MHz consoante a camada.

O estudo iniciou-se com a produção e caracterização de camadas individuais, tendo-se obtido condições de deposição optimizadas. Estas foram aplicadas em células solares de estrutura simples pin e estruturas mais complexas p, b1,b2,i,n. As células de estrutura nip foram também estudadas tendo em vista aplicação em substratos opacos como é o caso dos azulejos.

Um segundo objectivo deste trabalho consistiu estudar novos materiais baseados em óxidos metálicos passíveis de serem utilizados em células de heterojunção. Estes óxidos constituídos por uma camada de um TCO intrínseco depositado sobre uma fina camada de metal, revelaram ter boas propriedades ópticas e eléctricas. Dependendo do tipo de metal obtiveram-se ligas de óxidos semicondutores e também óxidos metálicos. Para além do tipo de metal um recozimento após deposição revelou-se

fundamental no controlo das propriedades electro-ópticas. A espessura do metal é outro facto importante no controlo dessas propriedades. Como demonstração da aplicabilidade foi realizada uma heterojunção c-Si/metal+ZNO tendo-se obtido junções de comportamento rectificador (díodo).

## Abstract

The growing energy consumption and the dependence on non renewable energy resources are turning mankind's attention towards energy and the need to adopt cleaner energy sources. In the last decade an effort has been made to diminish the current energy dependence. Greener energy sources have emerged as a viable possibility but these are still far from being efficient enough to satisfy the high energy consumption demands. One of the most promising cleaner energy alternatives is photovoltaic (PV) energy.

In this work we propose a new concept in the PV energy research field towards the broadening off its applicability. We intend to develop nanostructured-Si based solar cells for solar tiles application in order to transform a passive decorative element into a new active product capable of green energy production in the buildings where it's implemented. The devices structure is: tile/metal/n/i/b1/b2/p/TCO (n,i,b1,b2,p silicon layers) where the semiconductor layers n, i, b1, b2 and p are produced by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using a frequency of either 27,12MHz or 13,56MHz depending on the produced layer. Individual layers were first studied and characterized to attain the optimal deposition conditions. These were then applied in simple pin solar cells structure and afterwards in more complex ones such as p, b1, b2, i, n. Considering the production of solar cells on opaque substrates, such as tiles, nip structures were also studied.

A parallel goal off this work is the study of new metal oxide based materials and their application in heterojunction solar cells. These oxides composed of an intrinsic TCO layer deposited over a thin metal layer demonstrated good optical and electrical properties. Depending on the metal type either semiconductor oxides or metallic oxides alloys were obtained. Besides the metal type, post-production annealing treatment and the metal layer thickness proved to be crucial parameters for electro-optical properties control.

A c-Si/metal+ZnO heterojunction was produced as an applicability demonstrator. The results show junctions with a rectifying behavior (diode) were obtained.

## Simbologia e acrónimos

A – Absorvância

A – Parâmetro de densidade física

AFM – *Atomic Force Microscopy* – Microscopia de Força Atómica

a-Si – Silício amorfo

a-Si:H – Silício amorfo hidrogenado

B – Campo magnético

B – Constante de proporcionalidade da lei de Tauc

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Parâmetro de ordem a curta distância

C – Velocidade da luz no vácuo

CH<sub>4</sub> – Metano

c-Si – Silício cristalino

CVD - *Chemical Vapour Deposition* – Deposição química de vapores

d – Espessura

DC – *Direct Current* – Corrente directa

DH – Diluição em Hidrogénio

DRX – Difracção de Raios-X

E<sub>0</sub> – Energia do pico de transição

E<sub>a</sub> – Energia de Activação

E<sub>g</sub> – Energia do hiato energético

E<sub>op</sub> – Energia do hiato óptico

E<sub>ph</sub> – Energia da radiação

F – Factor de Haze

FF – Factor de Forma

$F(\lambda)$  – Densidade da radiação incidente

GZO – Óxido de Zinco dopado com Gálio

$h$  – Constante de Planck

$I$  - Corrente

$I_m$  – Corrente máxima

$I_{ph}$  – Luz incidente

$I_s$  – Corrente aplicada

$I_{sc}$  – Corrente curto-circuito

$I_T$  – Luz transmitida

ITO – Indium Tin Oxide – Óxido de Índio dopado com Estanho

$J$  – Densidade de corrente

$K_B$  – Constante de Boltzmann

$n$  - Concentração de portadores

$n$  - Índice de refração

nc-Si:H – Silício nanocristalino

nc/a-Si:H – Silício nano-estruturado

$N$  – Densidade de portadores

$N(E)$  – Densidade de estados

PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* – Deposição química de vapores assistida por plasma

$PH_3$  – Fosfina

$P_{max}$  – Potência máxima

poli-Si – Silício policristalino

pm-Si:H – Silício polimorfo

proto-Si:H – Silício protocristalino

PV – Fotovoltaico (photovoltaic)

$q$  – Carga do electrão

$R_c$  – Resistência de carga óptima

RE – Resposta espectral

RF – Radiofrequência

$R_{Hall}$  – Coeficiente de Hall

$R_p$  – Resistência em paralelo

$R_s$  – Resistência em série

SEM - *Scanning electron microscopy* – Microscopia electrónica de varrimento

$SiH_4$  – Silano

$SnO_2:F$  - Óxido de Estanho dopado com Flúor

$S_{ph}$  – Fotossensibilidade

T - Transmitância

TCO – *Transparent Conductor Oxide* – Óxido condutor transparente

$T_d$  – Transmitância difusa

$T_e$  – Transmitância especular

TMB – Trimetilborano ( $(CH_3)_3B_2$ )

$T_t$  – Transmitância total

V - Tensão

$V_H$  – Tensão de Hall

VHF – *Very High Frequency* – Alta frequência (27,12 MHz)

$V_m$  – Tensão máxima

$V_{oc}$  – Tensão circuito aberto

ZnO – Óxido de Zinco

$\alpha$  – Coeficiente de absorção

$\eta$  - Eficiência



$\lambda$  – Comprimento de onda

$\mu$  – Mobilidade

$\mu\text{c-Si:H}$  – Silício microcristalino

$\rho$  – Resistividade eléctrica

$\sigma$  – Condutividade eléctrica

$\phi$  – Função trabalho

## Índice de Matérias

1	Introdução .....	1
1.1	Silício .....	1
1.1.1.	Silício nanoestruturado .....	2
1.1.1.1.	Silício Amorfo e Silício Amorfo Hidrogenado.....	2
1.1.1.2.	Silício Polimorfo, Protocristalino, Microcristalino e Nanocristalino.....	5
1.2	Células Solares .....	6
1.2.1.	Princípio de Funcionamento .....	7
1.2.2.	Estruturas .....	8
1.2.3.	Parâmetros Característicos (eléctricos e ópticos).....	9
1.3	Substrato Cerâmico.....	12
1.4	Novos Conceitos de Células Solares .....	14
1.4.1.	Heterojunções .....	14
1.4.2.	Materiais: Óxidos, Silício, Metais .....	16
2	Técnicas de processamento .....	18
2.1	Deposição e produção das células de a/nc-Si.....	18
2.1.1	Preparação dos substratos .....	18
2.1.2	Sistema de pulverização catódica por radiofrequência (RF) assistida por magnetron .....	19
2.1.3	Deposição química de vapores assistida por plasma .....	22
2.1.3.1.	Parâmetros e processo de deposição.....	23
2.1.4	Evaporação térmica assistida por canhão de electrões .....	26
3	Técnicas de Caracterização – Filmes finos e Células Solares.....	28
3.1	Espessura .....	28
3.2	Caracterização Eléctrica .....	29
3.2.1	Caracterização dos filmes.....	29
3.2.1.1.	Efeito de Hall.....	29
3.2.1.2.	Técnica das quatro pontas.....	30
3.2.1.3.	Condutividade e Fotossensibilidade.....	31
3.2.2	Células solares .....	33
3.2.2.1.	Simulador solar .....	33
3.3	Caracterização Óptica .....	34
3.3.1	Espectroscopia do visível.....	34
3.3.2	Elipsometria espectroscópica.....	37
3.4	Caracterização morfológica e estrutural .....	38

3.4.1	AFM.....	38
3.4.2	SEM.....	40
3.4.3	DRX .....	41
4	Apresentação de resultados e sua discussão .....	43
4.1	nc/a-Si:H.....	43
4.1.1	Camadas dopadas.....	43
4.1.1.1.	Camada p .....	43
4.1.1.2.	Camada n .....	53
4.1.1.3.	Camadas buffers (b1 e b2) .....	54
4.1.2	Camada intrínseca (I1 e I2) .....	54
4.2	Célula solar (substrato: vidro e cerâmico) .....	55
4.3	Substrato cerâmico – estudo e caracterização.....	58
4.4	Contactos frontal e posterior.....	61
4.4.1	TCO estrutura pin .....	61
4.4.2	TCO estrutura nip .....	67
4.4.3	Contactos metálicos .....	68
4.5	Heterojunções.....	69
4.5.1	Estudo dos óxidos.....	69
4.5.2	Junção (metal/óxido)/Si .....	87
5	Conclusões finais e perspectivas futuras.....	89
6	Bibliografia.....	92
7	Anexos .....	96
	Anexo A.....	97
	Anexo B.....	98

## Índice de Figuras

Figura 1-1 - Célula unitária de Si cristalino [1].....	1
Figura 1-2 – Modelo da estrutura do a-Si:H, a) com muitas ligações flutuantes não compensadas por H; b) com algumas ligações flutuantes compensadas com H (adaptado de [4-5]).....	3
Figura 1-3 - Distribuição da densidade de estados no hiato com a variação de H [4].....	4
Figura 1-4 - Imagem de pm-Si:H com nanocristais assinalados [12].....	5
Figura 1-5 – Regime de crescimento de filmes microcristalinos em função da diluição e relação com camada amorfa de incubação [7] .....	6
Figura 1-6 – Esquema de uma junção pn a); b) distribuição de portadores ao longo da região de depleção (adaptado de [15]) .....	7
Figura 1-7 - Esquema de uma junção PIN a); b) distribuição de portadores ao longo da região de depleção [6] .....	8
Figura 1-9 - Curva característica I-V de uma célula solar [17] .....	9
Figura 1-8 - Estruturas pin e nip (a e b respectivamente) .....	9
Figura 1-10 - Interferência da resistência (a) série e (b) paralelo nas curvas características das células [4] .....	10
Figura 1-11 – Resposta espectral típica de uma célula solar de a-Si e de c-Si [18].....	11
Figura 1-12 – Painéis de a-Si em substrato de vidro [19].....	12
Figura 1-13 – Mini-módulos solares em substrato cerâmico; a) células solares com área de $1\text{cm}^2$ ; b) Substrato cerâmico antes da deposição; c) Substrato $10\times 10\text{cm}^2$ com quatro células $7\times 1\text{cm}^2$ ligadas electricamente em série entre si [21-22] .....	13
Figura 1-14 – Design substrato (a) e superstrato (b) (adaptado de [13]) .....	14
Figura 1-15 – Exemplos de duas estruturas de heterojunções, óxido/c-Si e óxido/óxido respectivamente .....	15
Figura 1-16 – Estruturas típicas do ZnO. a) Rocksalt, b) Blenda, c) Wurtzite.....	16
Figura 2-1 - Esquema de um sistema de deposição por pulverização catódica (adaptado [42]) .....	19
Figura 2-2 - Equipamento de Pulverização catódica de RF utilizado para depositar contactos estrutura PIN (a), NIP (b) e equipamento para depositar ZnO (equipamentos a) e c) presentes na câmara limpa do CEMOP e b) no CENIMAT).....	22
Figura 2-3 – Produtos possíveis de formar durante as reacções secundárias [10].....	23
Figura 2-4 - Sistema de PECVD existente na câmara limpa do CEMOP (a); b) porta-substratos rotativo; c) shutter.....	23
Figura 2-5 – Sistema de deposição térmica por canhão de electrões, .....	26
Figura 3-1 – Perfilómetro utilizado e esquema de funcionamento .....	29
Figura 3-2 -Esquema da montagem experimental do efeito de Hall na configuração de Van der Pauw.....	30
Figura 3-3 - Equipamento de medição de resistividade por quatro pontas .....	31

Figura 3-4 - Esquema de contactos metálicos para ensaio de condutividades no escuro .....	31
Figura 3-5 – Equipamento BIORAD 500 onde se efectuaram as medidas de condutividade no escuro .....	32
Figura 3-6 – Gráfico representativo da medição de condutividade no escuro em função de T e cálculo da $E_a$ .....	33
Figura 3-7 – Simulador SPI – Sun Simulator 240A utilizado na caracterização das células solares produzidas .....	34
Figura 3-8 - Espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 utilizado nas medições de transmitância (especular e total) e reflectância.....	35
Figura 3-9 - Gráfico do cálculo do hiato óptico e da transmitância em função de $E_{ph}$ de uma amostra tipo p .....	37
Figura 3-10 – Elipsómetro Jobin Yvon UVISEL DH10 existente no CENIMAT .....	38
Figura 3-11 - Esquema de varrimento de AFM e recriação 3D da textura da superfície.....	38
Figura 3-12 - Esquema do modo de funcionamento do AFM [43].....	38
Figura 3-13 – AFM MFP – 3D da Asylum Research existente no CENIMAT .....	40
Figura 3-14 – SEM/FIB AURIGA da Zeiss presente no CENIMAT .....	41
Figura 3-15 - Interferência construtiva justificada pela lei de Bragg [48] .....	42
Figura 3-16 – Equipamento de DRX existente no CENIMAT e pormenor do porta amostras .....	42
Figura 4-1 - Taxa de deposição vs Temperatura de deposição .....	44
Figura 4-2 – Parâmetros obtidos por elipsometria espectroscópica, a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C) .....	45
Figura 4-3 - Propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos; a) variação de $\sigma_{amb}$ e $E_a$ ; b) variação de $E_g$ e $E_0$ .....	46
Figura 4-4 - Taxa de deposição vs Fluxo de $SiH_4$ .....	47
Figura 4-5 – Influência do fluxo de Silano em: a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C) .....	47
Figura 4-6 – Influência do fluxo de Silano em: a) variação de $E_g$ ; b) variação de $\sigma_{amb}$ e $E_a$ .....	48
Figura 4-7 - Taxa de deposição vs Fluxo de $H_2$ .....	49
Figura 4-8 – Parâmetros obtidos por elipsometria espectroscópica para a série de $H_2$ , a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C) .....	49
Figura 4-9 - Propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos; a) variação de $E_g$ ; b) variação de $\sigma_{amb}$ e $E_a$ .....	50
Figura 4-10 - Taxa de deposição vs Potência de rf .....	51
Figura 4-11 – Influência da potência de rf em: a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C) .....	52
Figura 4-12 – Influência da potência de rf em $\sigma_{amb}$ e $E_g$ .....	52
Figura 4-13 - Representação esquemática da célula solar $p_1/p_2/b_1/b_2/i/n$ .....	55
Figura 4-14 - Curva I-V da célula solar pin após recozida.....	55

Figura 4-15 – Resposta espectral e Eficiência quântica da célula pin produzida.....	56
Figura 4-16 – Primeiro protótipo de azulejo solar - a) Aspecto do azulejo;.....	57
Figura 4-17 – Célula solar n-i-p; a) Design das células; b) $V_{oc} = 0,423 \text{ V}$ .....	57
Figura 4-18 – Reflectância do substrato cerâmico utilizado .....	58
Figura 4-19 – Mapeamento 3D da superfície do substrato cerâmico, a) vista de topo do azulejo LM, b) vista de topo do azulejo REV, c) vista 3D da superfície do azulejo LM, d) vista 3D da superfície REV .....	60
Figura 4-20 – Gráfico da transmitância em função de $\lambda$ para o TCO comercial.....	62
Figura 4-21 - Gráfico da transmitância e reflectância em função de $\lambda$ para o TCO comercial .....	62
Figura 4-22 – Gráfico do cálculo do hiato óptico do TCO comercial.....	63
Figura 4-23 - Gráfico da variação do factor de Haze função de $\lambda$ para o TCO comercial.....	63
Figura 4-24 – Varrimento 3D da superfície do TCO comercial; a) vista de topo, b) vista 3D da superfície .....	64
Figura 4-25 – Análise SEM da superfície do $\text{SnO}_2\text{:F}$ , a) Ampliação de 5000 vezes, b) Ampliação de 20.000 vezes .....	64
Figura 4-26 – Gráfico da transmitância em função de $\lambda$ para o GZO utilizado como contacto anterior.....	65
Figura 4-27 – Gráfico da transmitância e reflectância em função de $\lambda$ para o GZO utilizado como contacto anterior .....	66
Figura 4-28 - Análise SEM da superfície do GZO de contacto anterior (ampliação de 25.000 vezes).....	66
Figura 4-29 – Gráfico do cálculo do hiato óptico do GZO utilizado como contacto anterior .....	67
Figura 4-30 - Análise SEM da superfície do GZO de contacto posterior (ampliação de 25.000 vezes).....	67
Figura 4-31 – Reflectância dos contactos metálicos, a) multi-camada Al-Ag, b) camada de 200 nm de Al, c) camada de 300 nm de Cr, d) camada de 150 nm de Ag.....	68
Figura 4-32 – Propriedades ópticas das multi-camadas 5nm metal e 50 nm óxido; a) Transmitância, b) Reflectância, c) Coeficiente de absorção .....	72
Figura 4-33 – Transmitâncias e Reflectâncias das junções metal-óxido; a) transmitância da série de Sn, b) reflectância da série de Sn, c) transmitância da série de Ni, d) reflectância da série de Ni, e) transmitância da série de Cu, f) reflectância da série de Cu .....	73
Figura 4-34 - Gráfico da transmitância (a) e reflectância (b) em função de $\lambda$ para as heterojunções HJ1 não recozida NR e recozida R. ....	74
Figura 4-35 – Gráfico do cálculo do hiato óptico da heterojunção HJ1 .....	75
Figura 4-36 – Variação da mobilidade e concentração de portadores em função de T para a amostra HJ1 não recozida .....	76
Figura 4-37 - Variação da mobilidade e concentração de portadores em função de T para a amostra HJ1 recozida .....	77

Figura 4-38 – Variação da condutividade em função de T para a amostra HJ1 em vidro normal a) não recozida, b) recozida .....	77
Figura 4-39 – Gráfico da condutividade no escuro em função de T e cálculo da $E_a$ da amostra HJ1 em vidro corning, a) não recozida, b) recozida .....	78
Figura 4-40 – Imagem 3D da superfície da amostra HJ1 obtidas por AFM (varrimento de 5 $\mu\text{m}$ ), a) não recozida, b) recozida .....	79
Figura 4-41 – Imagens do traçado de fase da amostra HJ1 obtidas por AFM, a) não recozida, b) recozida.....	79
Figura 4-42 – Análise SEM da superfície da HJ1 (não recozida) (ampliação de 50.000 vezes) .....	80
Figura 4-43 - Análise SEM da superfície da HJ1 (recozida) (ampliação de 50.000 vezes) .....	81
Figura 4-44 – Difractogramas das amostras HJ1 e HJ1-R .....	81
Figura 4-45 – Gráfico da transmitância (a) e reflectância (b) em função de $\lambda$ para as heterojunções HJ2 .....	82
Figura 4-46 - Gráfico do cálculo do hiato óptico da heterojunção HJ2.....	83
Figura 4-47 - Gráfico da condutividade no escuro em função de T e cálculo da $E_a$ da amostra HJ2, a) não recozida, b) recozida.....	84
Figura 4-48 – Imagem 3D da superfície da amostra HJ2 obtidas por AFM (varrimento de 5 $\mu\text{m}$ ), a) não recozida, b) recozida .....	84
Figura 4-49 - Imagens do traçado de fase da amostra HJ2 obtidas por AFM, a) não recozida, b) recozida.....	85
Figura 4-50 - Análise SEM da superfície da HJ2 (não recozida) (ampliação de 100.000 vezes) .....	85
Figura 4-51 - Análise SEM da superfície da HJ2 (recozida) (ampliação de 100.000 vezes) .....	86
Figura 4-52 – Difractogramas das amostras HJ2 e HJ2-NR.....	87
Figura 4-53 – Estruturas produzidas para caracterização de HJ1 (a) e HJ2 (b) em dispositivos .....	87
Figura 4-54 - Curva IV da HJ1 em c-Si .....	88
Figura 4-55 - Curva IV da HJ2 em c-Si .....	88

## Índice de Tabelas

Tabela 1-1 – Sumário de resultados de heterojunções e respectivos grupos de investigação .....	15
Tabela 2-1 - Parâmetros estudados na produção dos TCOs de GZO .....	21
Tabela 2-2 - Parâmetros estudados na deposição de ZnO.....	21
Tabela 2-3 - Parâmetros estudados na produção das camadas de Si .....	24
Tabela 4-1 – Influência da temperatura de deposição nas características electro-ópticas dos filmes tipo p, mantendo os outros parâmetros ( $f_{SiH_4}=0$ sccm; $dp=42$ mW/cm <sup>2</sup> , $P=1,5$ Torr) .....	44
Tabela 4-2 – Influência do fluxo de $SiH_4$ nas camadas dos filmes para $T=200^\circ C$ , $TMB=10$ sccm, $dp=32$ mW/cm <sup>2</sup> , $P=0,65$ Torr.....	46
Tabela 4-3 - Influência do fluxo de $H_2$ para um fluxo para $f_{SiH_4}=0$ sccm, $f_{TMB}=7,5$ sccm, $dp=63$ mW/cm <sup>2</sup> , $P=1,5$ torr .....	49
Tabela 4-4 - Influência da potência de RF para amostras obtidas com VHF, $T=200^\circ C$ , $DH=96\%$ , $P=1$ torr .....	51
Tabela 4-5 - Tabela resumo das propriedades das camadas P utilizadas nas células solares.....	52
Tabela 4-6 - Compilação da série de deposições para o estudo da influência da potência (RF e VHF) de deposição .....	53
Tabela 4-7 - Tabela resumo das propriedades da camada N utilizada .....	53
Tabela 4-8 - Tabela resumo das propriedades das camadas <i>buffer</i> utilizadas .....	54
Tabela 4-9 - Tabela resumo das propriedades das camadas i utilizadas .....	54
Tabela 4-10 - Parâmetros característicos da célula solar.....	55
Tabela 4-11 – Características eléctrica do ZnO depositado sobre uma fina camada metálica. ....	70
Tabela 4-12 - Estudo das camadas individuais de metal e óxido para diferentes espessuras .....	70
Tabela 4-13 – Efeito de Hall na amostra não recozida.....	75
Tabela 4-14 – Efeito de Hall na amostra recozida.....	75
Tabela 4-15 – Resumo da $E_a$ e $\sigma$ da HJ1 (NR e R) .....	78
Tabela 4-16 – Picos e respectivos planos dos difractogramas da HJ1 .....	82
Tabela 4-17 – Efeito de Hall na amostra HJ2 não recozida .....	83
Tabela 4-18 - Picos e respectivos planos dos difractogramas da HJ2 .....	87



# 1 Introdução

## 1.1 Silício

O Silício (Si) é o semiconductor por excelência mais utilizado na electrónica. É o segundo elemento químico mais abundante na crosta terrestre ( $\approx 28\%$ ), sendo a sua forma mais trivial a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). O Si pertence à classe dos semimetálicos e possui uma estrutura cúbica do tipo diamante. [1]

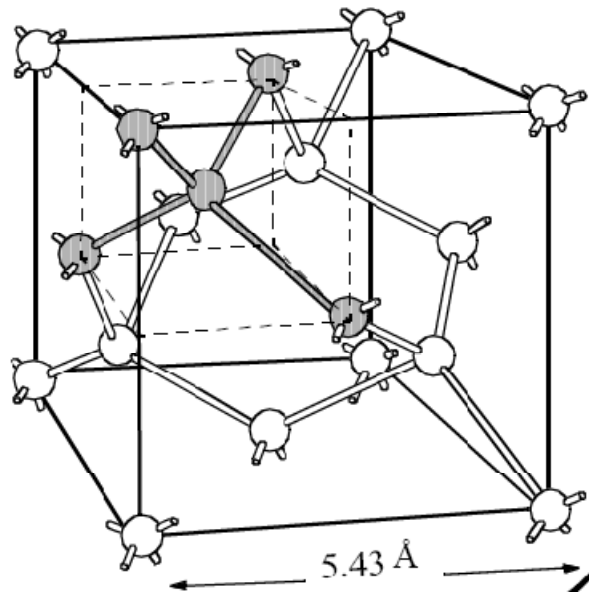


Figura 1-1 - Célula unitária de Si cristalino [1]

O silício na natureza encontra-se na forma de  $\text{SiO}_2$  (sílica, vulgo areia), contudo a identificação do elemento no seu estado isolado não foi simples. No final do século XVIII Lavoisier conseguiu identificar o Oxigénio enquanto elemento contudo continuava a dúvida relativamente ao outro elemento que compunha o quartzo mas que este supunha ser extremamente abundante na crosta terrestre. A dúvida persistiu até 1824 quando Berzelius conseguiu isolar o elemento Si. [2]

O surgimento do Si veio trazer desentendimento entre os Homens da Ciência de então, não se tratava de um elemento que se pudesse denominar metal ou isolante: nasce assim a era do material semiconductor! Até à actualidade o Si permanece como o material semiconductor mais abundante e por consequência também o mais utilizado na electrónica.

### 1.1.1. Silício nanoestruturado

O Si na forma cristalina era a única disponível até 1975, altura em que Spear e LeComber conseguiram provar que era possível obter filmes finos de silício amorfo dopado com qualidade electrónica.[3]

O Si na forma cristalina é obtido através da purificação do material que se encontra na natureza enquanto que a sua produção em filme fino é conseguida através de processos químicos com gases precursores sendo o crescimento do filme efectuado por reacções de radicais na superfície do filme. O tipo de estrutura dos filmes finos depende muito das condições de produção. Este tem como principal vantagem o facto de ser necessária uma menor espessura de material para fabricar dispositivos em relação ao silício cristalino. Porém, perde relativamente ao c-Si, por não possuir uma estrutura tão ordenada e portanto as suas propriedades electrónicas são inferiores. Obter Si na forma de filme fino mas com as características electrónicas do Si monocristalino tem constituído o grande desafio dos cientistas que trabalham nesta área.

O resultado dessa investigação ao longo dos anos deu origem a diferentes tipos de silício na forma de filme fino: Si amorfo (a-Si); Si amorfo hidrogenado (a-Si:H); Si polimorfo (pm-Si:H); Si protocristalino (proto-Si:H) e Si micro e nanocristalino ( $\mu$ c-Si:H e nc-Si:H respectivamente).

Todos estes filmes podem ser obtidos em condições fronteira que nem sempre conseguem ser discernidas de forma lógica, podendo ser apenas diferenciados entre si através de caracterização óptica e eléctrica; e por este motivo o título inicial da tese ser células solares de Si nanoestruturado (nc/a-Si:H). [4]

Nos pontos seguintes faz-se a distinção a nível de propriedades ópticas e eléctricas dos filmes finos referidos anteriormente.

#### 1.1.1.1. Silício Amorfo e Silício Amorfo Hidrogenado

O elemento químico Si possui coordenação 4, formando uma estrutura tetraédrica na ligação com outros átomos vizinhos. No a-Si a coordenação mantém-se mas as ligações aos átomos vizinhos podem não se efectuar, ou ficar com ângulos ou até distâncias

interatômicas diferentes. Esta desordem na estrutura provoca defeitos no filme, seja a nível de tensões internas provocadas pelo desarranjo da malha e ainda pelo surgimento de ligações não compensadas que comprometem a qualidade do filme bem como a sua aplicabilidade em dispositivos. [5-6]

Os filmes de a-Si apresentam tipicamente defeitos a nível de ligações, a falta de ordem na estrutura resulta muitas vezes em falhas de coordenação na ligação dos átomos. A coordenação 4 do Si deixa de ser cumprida passando a haver ligações a menos (2 ou 3). (Figura 1-2-a) [5][7]

As ligações não compensadas constituem centros de recombinação impedindo uma boa condução de cargas no semiconductor. Para contornar esta situação e evitar que estas ligações livres possam capturar cargas eléctricas o hidrogénio é inserido de forma natural, quando o silício é depositado por deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) a partir do Silano. O a-Si com H na sua estrutura é denominado por Silício Amorfo Hidrogenado (a-Si:H). (Figura 1-2)

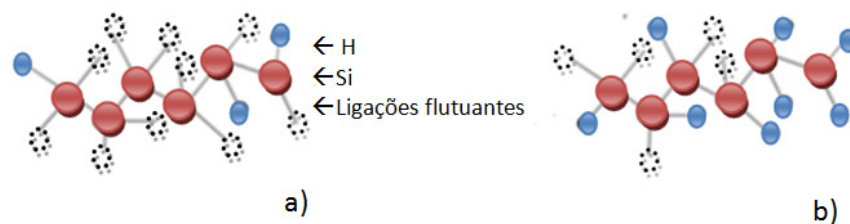


Figura 1-2 – Modelo da estrutura do a-Si:H, a) com muitas ligações flutuantes não compensadas por H; b) com algumas ligações flutuantes compensadas com H (adaptado de [4-5])

A produção de a-Si:H foi realizada por Chittick, Alexander e Sterling pela primeira vez em 1969 por descarga luminosa de rádio frequência. Neste processo utilizaram gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) o qual, quando excitado por um sinal eléctrico, é dissociado em diferentes espécies iónicas que por sua vez são depositadas num substrato aquecido. A verdadeira função do H nos filmes só seria descoberta posteriormente em Harvard pelo grupo de Paul. [8-9]

Paul verificou que o H não só baixava os níveis de defeitos presentes no filme, aliviando as tensões mecânicas presentes, como também o dopava fazendo a sua fotocondutividade subir. [9]

A inserção de H, apesar de atenuar a quantidade de defeitos não permite uma eliminação completa dos mesmos. Estes estados contribuem para que exista uma distribuição contínua de estados entre a banda de condução (BC) e a valência (BV), o que resulta numa distribuição contínua de energia entre estas duas bandas. Esta distribuição contínua de estados de energia está associado o conceito de densidade de estados  $N(E)$  no hiato. [4][10-11]

A existência de níveis de energia entre a BV e a BC permite o transporte de cargas através destes; sendo este transporte possível de ser efectuado através de estados deslocalizados (ou extensos), para estados compreendidos entre a BV e a BC, ou de estados localizados, para estados presentes no hiato energético. [4][10-11]

A mobilidade será maior se a condução for feita por estados deslocalizados. Por isso será desejável que o semiconductor possua uma baixa densidade de estados localizados de modo a diminuir a recombinação de portadores em centros armadilha. [4] (Figura 1-3)

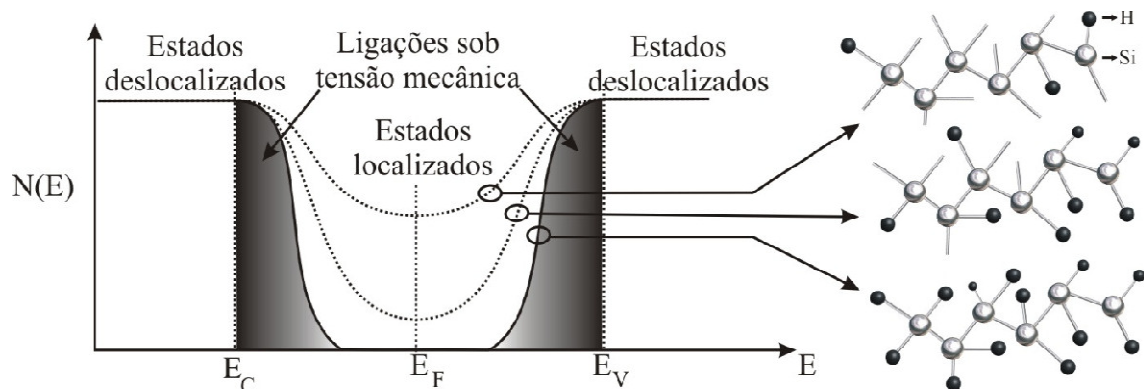


Figura 1-3 - Distribuição da densidade de estados no hiato com a variação de H [4]

A baixa mobilidade associada às transições permitidas entre estados localizados para os deslocalizados resulta na formação de um hiato dependente de mobilidades, estando este relacionado ao hiato óptico do semiconductor (hiato relacionado com as transições ópticas no semiconductor amorfo). Este material apresenta um hiato óptico próximo de 1,8eV e mobilidade igual ou superior a  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  [5][10]

### 1.1.1.2. Silício Polimorfo, Protocristalino, Microcristalino e Nanocristalino

A investigação que se tem vindo a realizar-se na área dos filmes finos de a-Si:H deu origem a materiais com propriedades distintas das do a-Si:H típico. A necessidade de distinguir estes novos materiais levou ao aparecimento de diferentes nomes:

- Si polimorfo (pm-Si:H) – o conceito surgiu em 1998 através do grupo de P. Roca i Cabarrocas da École Polytechnique de Paris. Este material apresenta uma estrutura amorfa ( $\approx 98\%$ ) e também alguns nanocristais de Si (2%) dispersos de forma aleatória na matriz (assinalados Figura 1-4). A presença de cristais no filme altera as propriedades eléctricas e ópticas deste material tornando-as superiores às do a-Si:H convencional; apresenta mobilidades mais elevadas, maior resistência à degradação por efeito da radiação (efeito de Staebler-Wronski).[4][10][12]

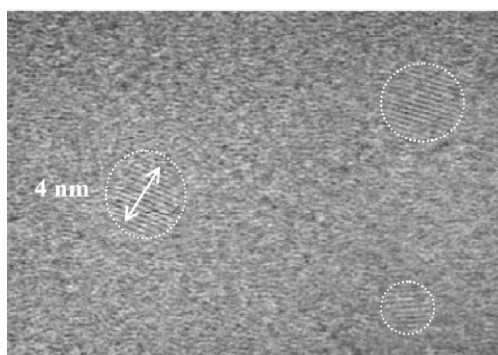


Figura 1-4 - Imagem de pm-Si:H com nanocristais assinalados [12]

- Si protocristalino (proto-Si:H) – este conceito surge por Schropp da Universidade de Utrecht. Este material é depositado no limiar da cristalização, mas continua a ser um material puramente amorfo, apresentando algumas semelhanças com o pm-Si:H. A principal diferença reside no momento da formação das nanopartículas (ou nanocristais), enquanto para o pm-Si:H a formação dos nanocristais ocorre no seio do plasma e são incorporados no filme, neste modelo esta situação já não se verifica. Para o proto-Si:H inicia-se o processo através do crescimento de uma camada amorfa que com o aumento da sua espessura se torna mais favorável à nucleação. [4][10]

- Si micro e nanocristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$  e  $\text{nc-Si:H}$ ) – nestes filmes existe uma maior fracção de material cristalino. A classificação do material depende do tamanho do grão;  $\mu\text{c-Si:H}$  quando os cristais apresentam dimensões compreendidas entre as dezenas e as centenas de nanómetros e  $\text{nc-Si:H}$  para cristais com dimensão inferior à dezena de nanómetro. De forma geral a formação dos cristais começa a ocorrer após o crescimento de uma camada amorfa de incubação; esta camada de incubação é dependente da diluição de H presente no processo de deposição. (Figura 1-5) [5][7][11]

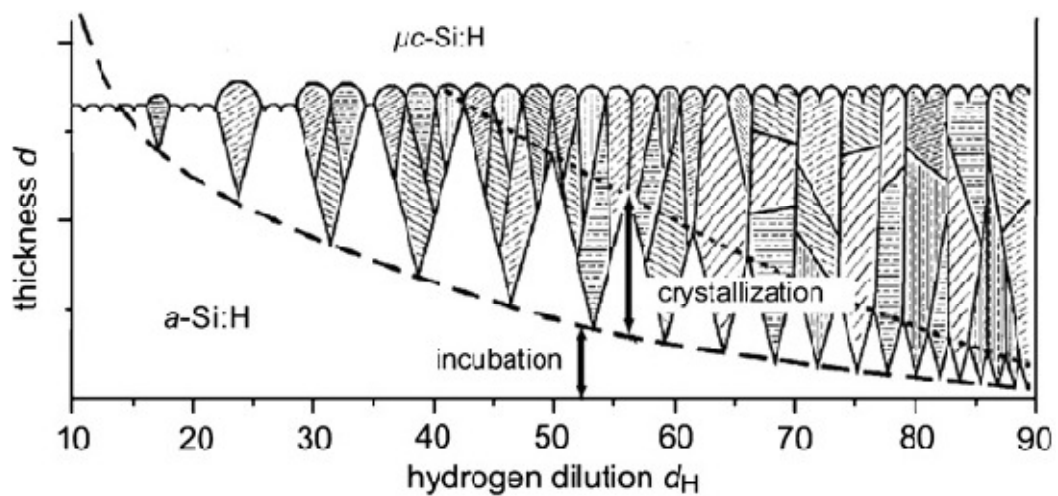


Figura 1-5 – Regime de crescimento de filmes microcristalinos em função da diluição e relação com camada amorfa de incubação [7]

## 1.2 Células Solares

As primeiras células solares produzidas tendo o Si (monocristalino) como material base surgiram no final da década de 50 do século XX, sendo a sua aplicação destinada ao satélite Vanguard I. Apenas em 1974 em Princeton surge a primeira célula solar produzida por descarga luminosa de  $\text{SiH}_4$  (PECVD) com eficiências ( $\eta$ ) muito baixas, dois anos mais tarde Wronski apresenta uma célula de a-Si:H com  $\eta=2,4\%$ . [4][13]

Desde então muito trabalho tem sido desenvolvido a nível de células de filme fino de Si, actualmente estas células (de junção simples) apresentam uma eficiência máxima de 9,5% e 10,1%, para células a-Si e nc-Si respectivamente. Recentemente a Mitsubishi Electric Corporation atingiu o recorde de 14,8% em junção tripla com dimensões de 5mm x 5mm. [14][15]

### 1.2.1. Princípio de Funcionamento

A conversão de energia solar (radiação electromagnética) em energia eléctrica denomina-se por efeito fotovoltaico (PV – *photovoltaic*). Este efeito foi reportado pela primeira vez em 1839 por Becquerel, quando este verificou a existência de uma diferença de potencial nas extremidades de um semiconductor, contudo só no início do século XX é que este conceito ficaria desmitificado através da teoria do efeito fotoeléctrico de Einstein. [16]

As células solares são dispositivos capazes de converter de forma directa a radiação electromagnética em energia eléctrica através do efeito PV.

Uma célula solar consiste na junção de duas ou mais camadas semicondutoras. A associação de camadas com concentração de portadores diferentes, camada p com excesso de buracos e camada n com excesso de electrões dá origem ao aparecimento de um campo eléctrico forte entre as duas camadas devido à difusão de cargas de uma camada para a outra na zona da interface. (Figura 1-6) [6][17]

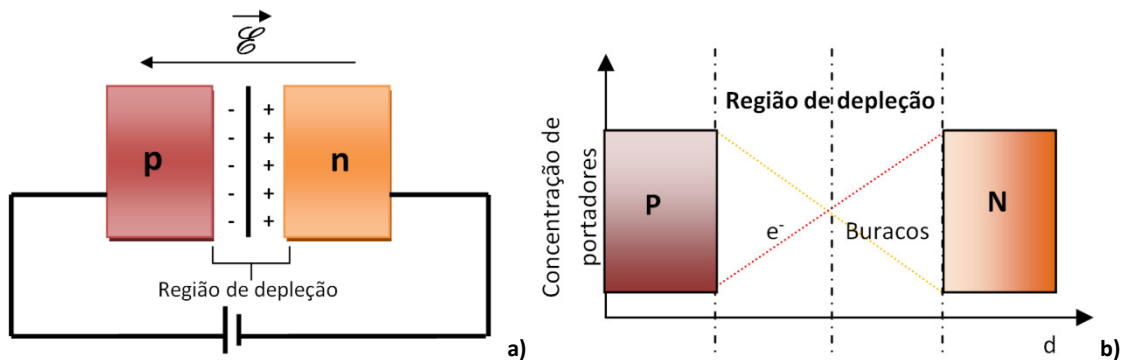


Figura 1-6 – Esquema de uma junção pn a); b) distribuição de portadores ao longo da região de depleção (adaptado de [15])

A junção de camadas p e n de Si amorfo não forma um campo eléctrico suficientemente forte capaz de impulsionar a movimentação de cargas de um para o outro lado da junção. Tal deve-se à elevada densidade de defeitos dos materiais dopados e consequente recombinação de portadores fotogerados. Assim, para que a junção funcione é necessário introduzir uma camada com menos estados localizados.

A introdução de uma camada intrínseca (camada i) entre as duas camadas dopadas, formando uma junção pin em vez de pn como no silício cristalino, tem a função de

camada absorvora onde são fotogerados os portadores, que por acção do campo eléctrico induzido pelas camadas dopadas, são impelidos em direcção aos contactos.  
[4][17]

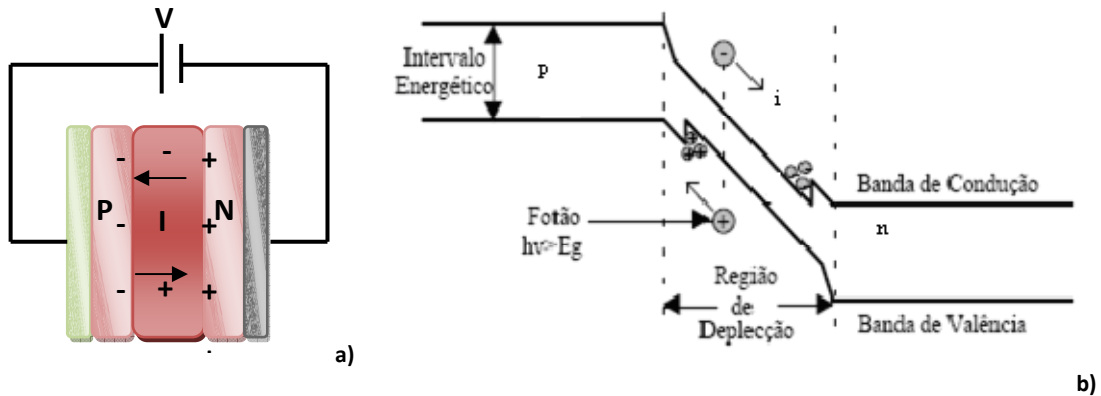


Figura 1-7 - Esquema de uma junção PIN a); b) distribuição de portadores ao longo da região de depleção [6]

### 1.2.2. Estruturas

A estrutura pin é a mais utilizada nas células solares a nível industrial ou laboratorial. Nesta estrutura é escolhido um substrato que permita a passagem da luz assim como um primeiro contacto que seja transparente de forma a permitir a passagem da luz incidente até às camadas de Si, possuindo do lado oposto um contacto geralmente metálico.

A estrutura nip permite uma maior versatilidade de substratos, podendo mesmo o próprio substrato servir de contacto à célula (ex: metais flexíveis). Apesar da mais vasta possibilidade de substratos, esta estrutura é menos utilizada na área PV devido às limitações que tem de encapsulamento.

Tal como a pin necessita de um contacto frontal da maior transparência possível de forma a facilitar a absorção da luz e evitar perdas desnecessárias neste contacto; o contacto posterior não necessita ser metálico podendo ser um óxido condutor transparente (TCO-Transparent Conductive Oxide), mas a alta reflectividade que os metais tendem a apresentar surge como uma opção inteligente de forma a reencontrar a luz não absorvida novamente para o interior da célula.



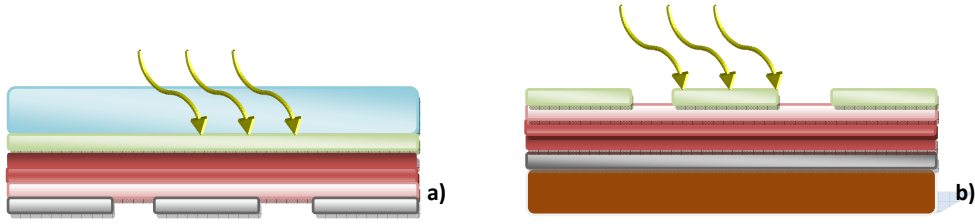


Figura 1-8 - Estruturas pin e nip (a e b respectivamente)

### 1.2.3. Parâmetros Característicos (elétricos e ópticos)

A célula solar quando iluminada apresenta uma corrente que é função do número de fótons incidentes, isto é, proporcional à intensidade da radiação incidente. A expressão que traduz a corrente de uma célula iluminada está indicada na equação 1-1.

$$I = -I_L + I_0 \left[ \exp \left( \frac{q \cdot V - I \cdot R_S}{A \cdot K \cdot T} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \quad (1-1)$$

A resistência em série ( $R_s$ ) está relacionada com as perdas nos contactos óhmicos das células e resistividade de todo o material e a resistência em paralelo ( $R_p$ ) relacionada com correntes de fuga na junção, devido a defeitos que esta contenha; estes dois parâmetros idealmente apresentam os valores:  $R_p \approx \infty$  e  $R_s \approx 0$ . [4][17]

Na Figura 1-9 está esquematizada uma curva típica de uma célula solar. Os parâmetros indicados na figura são característicos da célula;  $I_{sc}$  é a corrente de curto-circuito,  $I_m$  e  $V_m$  é a corrente e tensão (respectivamente) para o ponto de potência máxima ( $P_{max}$ ),  $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto e  $R_c$  a resistência de carga óptima.

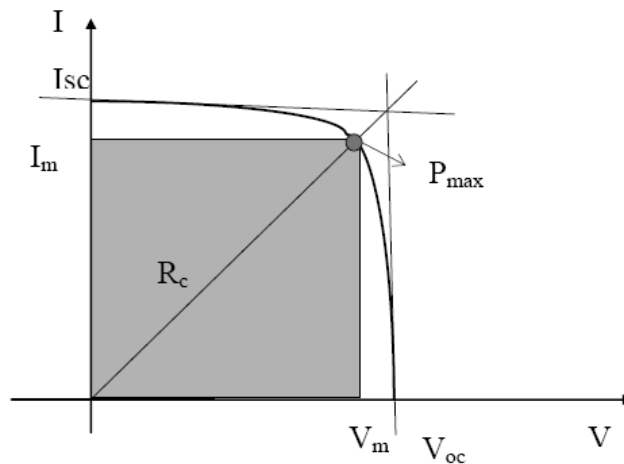


Figura 1-9 - Curva característica I-V de uma célula solar [17]

Determinando parâmetros como o  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  e  $P_{max}$  facilmente se determina o factor de forma da célula (FF), através da fórmula:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1-2)$$

O FF mostra o desvio da célula produzida relativamente à idealidade, quanto mais alto for FF (tendencialmente) melhor será o comportamento da célula. O FF define a qualidade da célula mas também é necessário determinar a sua eficiência ( $\eta$ ), a capacidade que esta tem em converter a energia solar colectada em energia eléctrica. [17]

$$\eta = \frac{P_{max}}{V_{luz} \cdot I_{luz}} \quad (1-3)$$

Para além destes parâmetros a determinação de  $R_s$  e  $R_p$  é muito importante pois têm uma influência muito significativa na curva I-V da célula tal como ilustra a Figura 1-10 (a) e (b). [4][17]

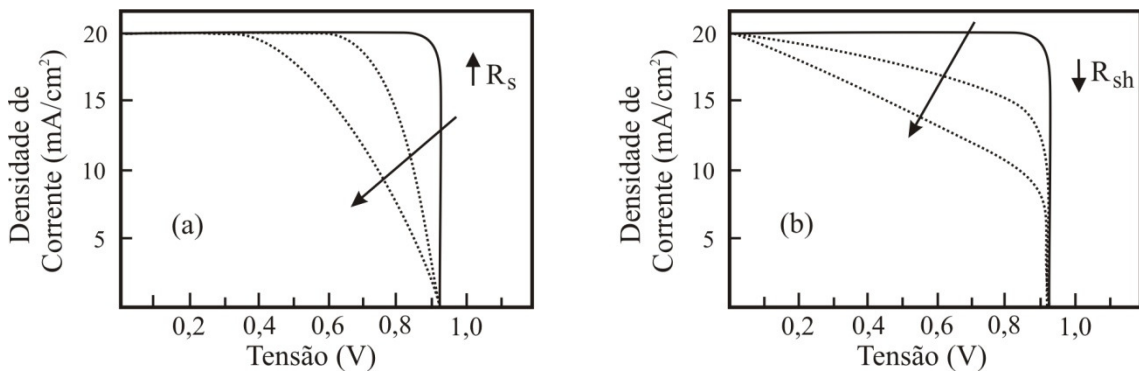


Figura 1-10 - Interferência da resistência (a) série e (b) paralelo nas curvas características das células [4]

Os valores de  $R_s$  e de  $R_p$  são calculados através da curva I-V. Efectuando uma regressão linear na curva I-V para baixos valores de tensão é possível determinar  $R_p$ ; como já havia sido referido, este valor está associado à corrente de fuga na junção devido às imperfeições nela presentes, pode ser calculado por:

$$R_p = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{V=0} \quad (1-4)$$

De forma semelhante, mas para valores de corrente próximos de zero é possível determinar  $R_s$ ,

$$R_s = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{I=0} \quad (1-5)$$

A otimização das células solares só é possível conhecendo o modo como a célula responde aos diferentes comprimentos de onda do espectro solar. A variação da corrente da célula em função do comprimento ( $\lambda$ ) de onda é designada de resposta espectral (RE). Para cada  $\lambda$  com radiação incidente ( $F(\lambda)$ )<sup>1</sup> é medida a densidade de corrente respectiva  $J_{sc}$ , e determinada a RE pela expressão

$$RE = \frac{J_{sc}}{qF(\lambda)} \quad (1-6)$$

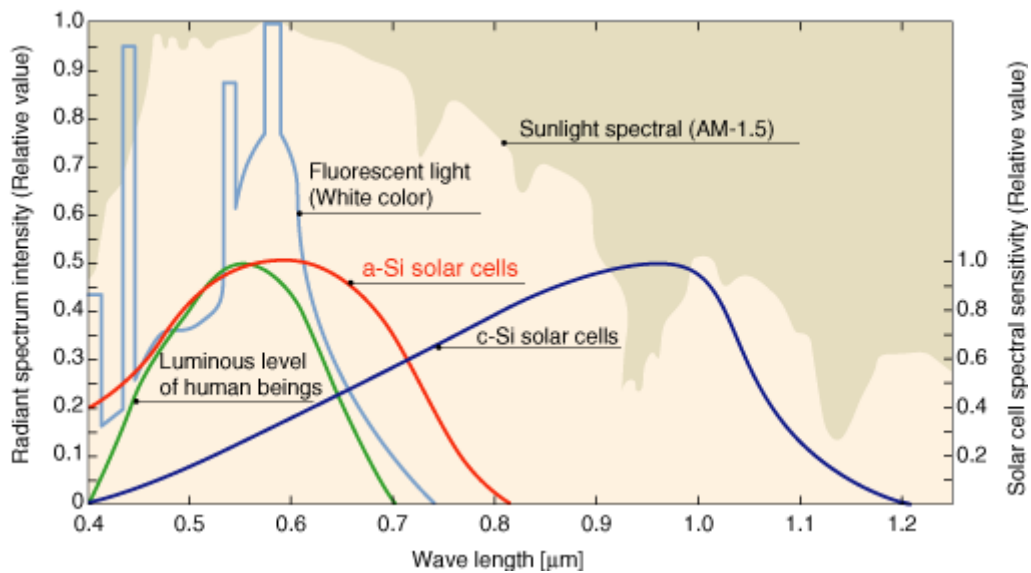


Figura 1-11 – Resposta espectral típica de uma célula solar de a-Si e de c-Si [18]

<sup>1</sup> Densidade de radiação

### 1.3 Substrato Cerâmico

A indústria PV de Si-a amorfo é já uma indústria consolidada e bastante implantada no mercado. Os produtos disponíveis são painéis fotovoltaicos em substrato de vidro com encapsulamento também em vidro.

Estes painéis têm aplicação em centrais fotovoltaicas normalmente implantadas em telhados de casas, mas também em centrais de média escala térreas. Por questões estéticas a implantação de painéis com menor impacto arquitectónico tornou-se o principal mercado deste tipo de painéis. Nomeadamente através de painéis semitransparentes para aplicação em janelas.

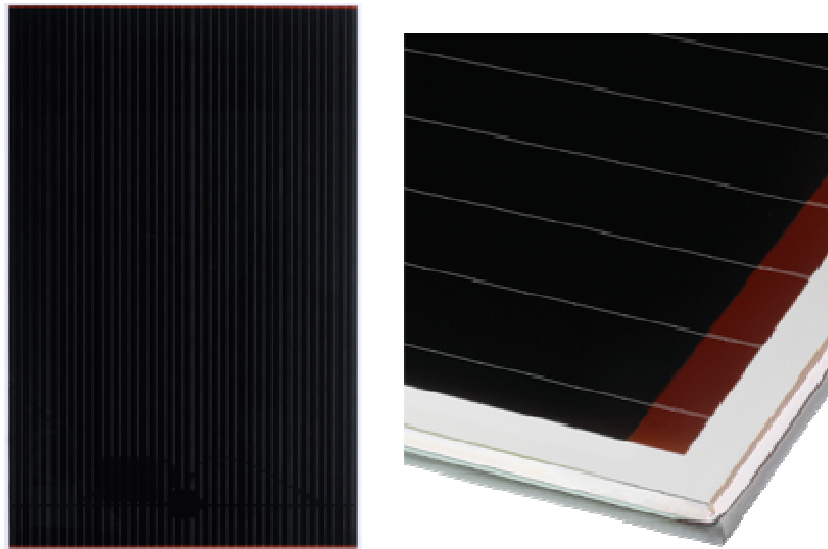


Figura 1-12 – Painéis de a-Si em substrato de vidro [19]

Este é um conceito que levou à procura de outras soluções que possam ser incorporadas na própria estrutura arquitectónica. Assim, surgiu o conceito das cerâmicas fotovoltaicas (SolarTiles). Este conceito consiste na produção da célula sobre um substrato cerâmico.

Actualmente o estado da arte da área fotovoltaica em substratos cerâmicos não é muito extenso; na última década alguns artigos foram publicados e surgiram em algumas conferências, referências a construções de pequenos módulos solares em substratos cerâmicos. (Figura 1-13)

Apesar do pouco trabalho que se encontra publicado na área, já existe uma patente internacional onde é salvaguardado o potencial dos substratos cerâmicos enquanto substratos para aplicações fotovoltaicas. [20]

A Figura 1-13 a) e b) mostra imagens das células desenvolvidas pelo grupo de investigação que patenteou a aplicação PV em substratos cerâmicos.

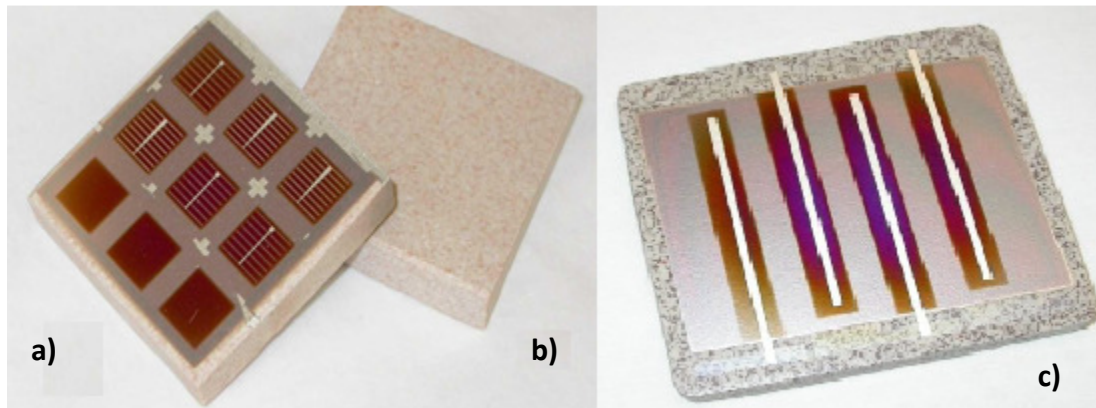


Figura 1-13 – Mini-módulos solares em substrato cerâmico; a) células solares com área de  $1\text{cm}^2$ ; b) Substrato cerâmico antes da deposição; c) Substrato  $10 \times 10\text{cm}^2$  com quatro células  $7 \times 1\text{cm}^2$  ligadas electricamente em série entre si [21-22]

Grupos de investigação como o de Iencinella ou Focsa, utilizam substratos cerâmicos tendo como material base cerâmicos técnicos e com elevado grau de pureza como a mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carboneto de Silício ( $\text{SiC}$ ), nitreto de Silício ( $\text{SiN}$ ) ou SiAlON (óxinitreto de Silício e Alumínio). [23-27]

No trabalho desenvolvido no CENIMAT/IN o substrato utilizado será um azulejo simples, ou seja, um azulejo comercial não sujeito a tratamentos especiais ou a controlos de qualidade rigorosos como os cerâmicos técnicos acima referidos.

Dispositivos fotossensíveis como as células solares podem ser depositados com designs diferentes consoante a aplicação e/ou estrutura que se pretenda.

Na literatura facilmente se constata que o design mais empregue é aquele em que a radiação atravessa o vidro ou material onde o dispositivo se encontra; este design denomina-se “*superstrate*” (superestrato).

Quando a radiação incide em primeiro lugar com um dos contactos da célula e em último lugar no material que suporta todo o dispositivo, apresenta um design “substrate” (substrato). (Figura 1-14)

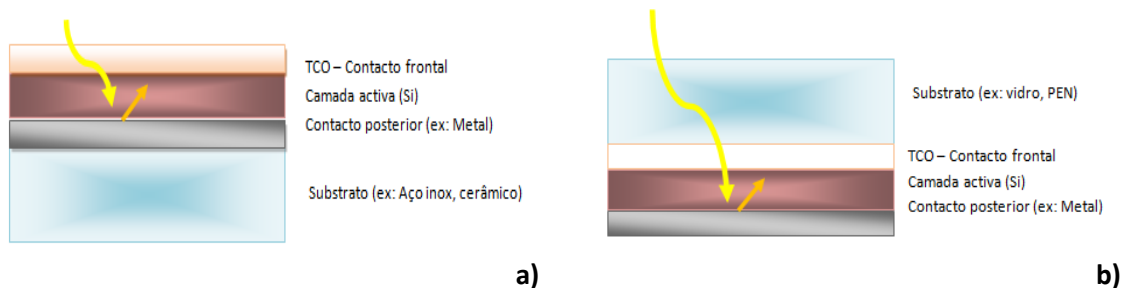


Figura 1-14 – Design substrato (a) e superstrato (b) (adaptado de [13])

Tendo em consideração a opacidade do substrato utilizado neste trabalho a estrutura utilizada será “substrato” onde se pretende depositar uma célula solar com estrutura nip com um contacto frontal transparente (TCO) para desta forma maximizar a luz absorvida pelo dispositivo e assim se obter uma eficiência mais elevada.

## 1.4 Novos Conceitos de Células Solares

Os baixos rendimentos de conversão do Si de filme fino aliado ao uso de tecnologias sofisticadas tem levado os investigadores a pesquisarem outras formas de converter a energia do sol em energia eléctrica. É o caso das células de Gratzel ou Dye Sensitized solar cell, as células poliméricas, as células híbridas utilizando nanopartículas inorgânicas em materiais orgânicos, entre outros.

Neste trabalho foi feita também uma incursão em termos de investigação de células de heterojunção de óxidos semicondutores com Si.

### 1.4.1. Heterojunções

Actualmente a investigação laboratorial não se encontra direccionada para as células solares de heterojunção. Na literatura científica são encontrados trabalhos relacionados com este tipo de estrutura células de heterojunção Si/óxidos semicondutores. Algumas células de heterojunção, encontradas têm as seguintes estruturas: óxido/óxido, óxido/c-Si ou a-Si:H/c-Si.

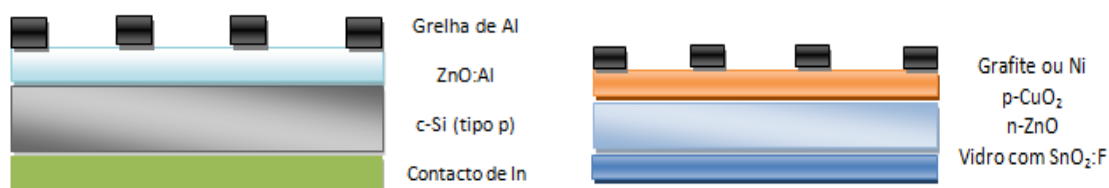


Figura 1-15 – Exemplos de duas estruturas de heterojunções, óxido/c-Si e óxido/óxido respectivamente

Em termos de resultados alcançados a eficiência máxima obtida laboratorialmente para estas células é de 1,3% para junções óxido/óxido conseguido pelo grupo de Izaki *et al* e 6,6% por Ibrahim e Ashour para junções óxido/c-Si. [28-29]

Na Tabela 1-1 encontram-se sumarizados alguns dos resultados mais notórios, bem como as respectivas estruturas e algumas notas dos processos, de diversos grupos de investigação que trabalham em heterojunções.

Tabela 1-1 – Sumário de resultados de heterojunções e respectivos grupos de investigação

Grupo de Investigação	$\eta$	Estrutura	Observações	Ref.
Ibrahim e Ashour	6.6%	Al/ZnO/Si/In	Spray pyrolysis de ZnO; c-Si (tipo p)	[29]
Vasu e Subrahmanyam	2.3% - 5.5%	ITO/n-Si ou ITO/p-Si	Evaporação térmica reactiva assistida por feixe de electrões	[30]
Platzer-Bjorkman <i>et al</i>	9–11%	CIGS/ZnO CIS/ZnO CuInSe2/ZnO Cu(In,Ga)Se2/ZnO	ZnO atomic layer deposition (ALD)	[31]
Y. Xu <i>et al</i>	9–14%	n-nc-Si/p-c-Si	a-Si:H (camada buffer na interface da heterojunção) depositada por PECVD	[32]
M. Izaki <i>et al</i>	1,28%	SnO <sub>2</sub> /p-Cu <sub>2</sub> O/n-ZnO	Electrodeposição do ZnO e CuO <sub>2</sub> sobre vidro com SnO <sub>2</sub> :F	[28]
C. Lévy-Clement <i>et al</i>	2,3% <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub> /CdSe	Electrodeposição; Spray pyrolysis	[33]
M. Losurdo <i>et al</i>	1,9%-9,5%	Au <sub>NP</sub> /(n-type)a-Si:H/(p-type)c-Si	PECVD Sputtering (Au) Evaporação térmica	[34]
S.S. Jeong <i>et al</i> .	0,41%	SnO <sub>2</sub> /ZnO/Cu <sub>2</sub> O	Electrodeposição do ZnO e CuO <sub>2</sub> sobre vidro com SnO <sub>2</sub> :F	[35]
J. Damon-Lacoste and P. Roca i Cabarrocas	15,2%-17%	Ag/ITO/(n)a-Si:H/ i layer/(p)c-Si/ i layer/(p)a-Si:H/ Al	Evaporação térmica; PECVD; crescimento epitaxial; screen printed	[36]

<sup>2</sup> Irradiância de 360 Wm<sup>-2</sup>

Fazendo uma análise rápida ao estado da arte das heterojunções baseadas em silício obtido por processos de CVD, quer por PECVD ou Hot-wire, facilmente se observa que existe uma enorme lacuna o que representa uma possibilidade de investigação e um potencial ainda por explorar.

#### 1.4.2. Materiais: Óxidos, Silício, Metais

No conjunto de óxidos semicondutores utilizados nas diversas estruturas acima referidas, é facilmente reconhecida a enorme aplicação do óxido de zinco (ZnO), dopado ou intrínseco.

O ZnO pode apresentar três estruturas cristalográficas, Rocksalt, Blenda de Zinco e hexagonal (Wurtzite), sendo a última estrutura a mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente, e portanto a mais facilmente encontrada nos filmes. (Figura 1-16) [37]

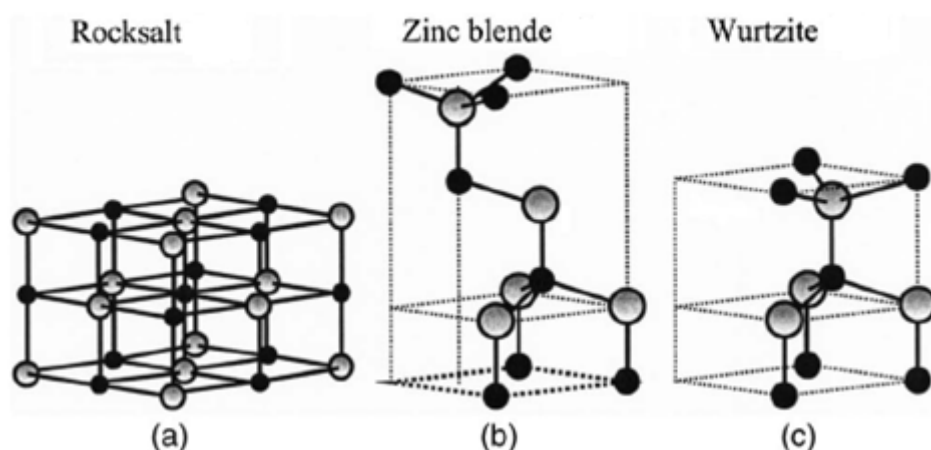


Figura 1-16 – Estruturas típicas do ZnO. a) Rocksalt, b) Blenda, c) Wurtzite  
As esferas cinzentas representam os átomos de Zn e as pretas os átomos de O [37]

Este semicondutor apresenta uma gama de valores de função trabalho ( $\phi$ ) que podem variar de 4,5 eV para ZnO muito dopado com Al, até 5,3 eV para ZnO intrínseco. Tem hiato energético directo compreendido entre 3,2 e 3,4 eV no intervalo de temperaturas dos 300K a 400K, sendo a sua transmitância superior a 80% na região visível do espectro da radiação electromagnética. [28][38-40]



O ZnO apresenta tendencialmente um comportamento semicondutor tipo-n, quando dopado ou no estado intrínseco. Apesar de a sua estrutura ser cristalina poderá pontualmente apresentar defeitos na rede promovidos por átomos de Zn intersticiais ou lacunas na rede que podem ser ocupadas por moléculas de oxigénio adsorvidas no filme policristalino, provocando desta forma uma autodopagem no filme e conferindo-lhe um carácter tipo-n. [29][38][41]

O óxido de Cobre (II) – ( $\text{CuO}_2$ ), dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou óxido de Níquel (II) – ( $\text{NiO}$ ), são alguns dos óxidos utilizados no fabrico das estruturas referidas na Tabela 1-1. Usualmente são depositados por métodos rápidos e com custos de produção muito reduzidos, tais como, sol-gel, spinner, electrodeposição e spray pyrolysis. Ao contrário do PECVD estes processos, com do spray pyrolysis, são realizados a baixas temperaturas o que contribui para um custo reduzido destas células.

Como já referido anteriormente neste trabalho realizou-se um estudo exploratório da possibilidade de produzir heterojunções de óxidos semicondutores com Si em filme fino, os estudos efectuados pretendem ser inseridos em estruturas testadas do tipo:

- Vidro/TCO/p-(óxido baseado em ZnO)/n-ZnO/TCO(ou metal)
- Vidro/TCO/p-(óxido baseado em ZnO)/i-Si(PECVD)/n-ZnO/TCO(ou metal)
- Vidro/TCO/p-(óxido baseado em ZnO)/i-Si(PECVD)/n-Si(PECVD)ZnO/TCO(ou metal)

Para além da utilização de óxidos tipo-p desenvolvidos dentro do grupo  $\text{SnO}_x$  e  $\text{CuO}_x$ , foram desenvolvidos óxidos tipo-n específicos para este trabalho. Assim apresenta-se um estudo da dopagem do ZnO por elementos metálicos tais como o Sn, Ni, In, Cu, Ag, Al e Pt.

## 2 Técnicas de processamento

### 2.1 Deposição e produção das células de a/nc-Si

No processamento das células solares estão envolvidas diversas técnicas de deposição de filmes finos. A produção dos filmes finos, contacto frontal e posterior e camada activa da célula, são conseguidos através de processos de deposição físicos (pulverização catódica e evaporação térmica) e químicos (PECVD).

Nos pontos seguintes serão descritas de um modo resumido as técnicas envolvidas na produção do dispositivo final.

#### 2.1.1 Preparação dos substratos

A limpeza dos substratos (vidros e cerâmicos) foi um passo importante na produção das células. Na linha de produção das matérias existe a possibilidade dos substratos ficarem com restos de elementos orgânicos que necessitam de ser removidos, no caso dos cerâmicos é necessário retirar pequenas partículas de material (pó) antes de qualquer deposição de filmes.

Todos os substratos foram previamente lavados com água ultra-pura e com detergente alcalino e secos a jacto de azoto, sendo mergulhados em seguida em acetona e colocados em ultra-sons durante 10 minutos. Após este tempo eram retirados e colocados de imediato em álcool isopropílico durante 10 minutos em ultra-sons. Decorrido esta etapa os substratos foram enxaguados em água ultra-pura corrente para remover o álcool da superfície e secos em jacto de azoto.

Os substratos de cerâmica devido ao seu elevado grau de porosidade seguiam para uma mufla onde permaneciam pelo menos 12 horas a temperaturas superiores a 100°C de forma a minimizar a água que eventualmente poderia permanecer no interior dos poros do cerâmico.

### 2.1.2 Sistema de pulverização catódica por radiofrequência (RF) assistida por magnetrão

A pulverização catódica assistida por magnetrão é uma técnica de deposição física de filmes finos, consiste num bombardeamento de um alvo (cerâmico e/ou metálico) com iões de um gás (geralmente Árgon) de elevada energia cinética. A colisão entre os iões do gás ionizado<sup>3</sup> e o alvo<sup>4</sup> consegue retirar material (átomos, moléculas ou agregados) e sendo este depositado num substrato. (Figura 2-1) Esta deposição ocorre devido ao ânodo se encontrar junto ao porta-substratos, criando desta forma diferença de potencial que dirige as partículas para aquela região.

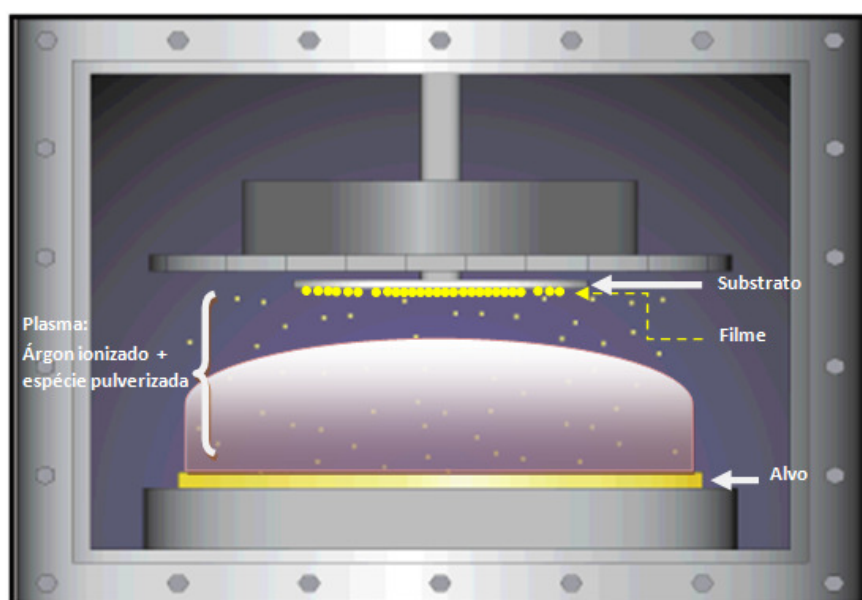


Figura 2-1 - Esquema de um sistema de deposição por pulverização catódica (adaptado [42])

Para além do campo eléctrico pode ser ainda utilizado um campo magnético que contribui para confinar a zona do plasma evitando a dispersão das partículas por todo o sistema.

O gás pode ser ionizado por um fonte DC ou RF, dependendo do alvo utilizado se é condutor ou não também se poderá escolher o tipo de fonte de energia utilizada. Em alvos dieléctricos que são extremamente isolantes é necessário usar RF para manter a descarga, nos alvos de materiais condutores a escolha de RF é uma boa opção uma vez que permite também a obtenção de filmes de elevada qualidade. Nesta situação a

<sup>3</sup> Plasma

<sup>4</sup> Cátodo que se encontra ligado à fonte externa de excitação

acção do campo magnético induz nos electrões um movimento helicoidal o que aumenta o seu percurso e a probabilidade de colisão com partículas do gás, ionizando-o.

No decorrer do processo estão associadas várias reacções:

- Ionização –  $e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$ , sendo o  $Ar^+$  orientado para o cátodo para despoletar uma nova pulverização de material e os electrões para o ânodo, originando novas ionizações (efeito dominó),
- Dissociação – desintegração do material pulverizado em diversas espécies (átomos, moléculas) sendo posteriormente depositadas no ânodo,
- Excitação electrónica – após a deposição do material no substrato ou por recombinação dos iões do plasma, os electrões regressão ao seu estado fundamental sendo a energia emitida sob a forma de fotões (cor do plasma).

Trata-se de um processo que permite depositar um vasto leque de materiais, metais, óxidos ou semicondutores sendo os filmes depositados geralmente de elevada qualidade. Pode ser realizado com ou sem aquecimento do substrato (onde é depositado o filme). Para além disso, é ainda possível (não sendo o material fundido) depositar em simultâneo mais que um material permitindo formar ligas.

Na pulverização catódica o gás utilizado é normalmente o Ar por ser um gás inerte, no entanto durante o processo podem introduzir-se outro tipo de gás, normalmente reactivo, que vai ser incorporado no filme conferindo propriedades diferentes aos filmes. A inserção de gases como o Oxigénio ou Hidrogénio resultam na variação das propriedades do filme produzido. Isto deve-se essencialmente à reactividade de ambos os gases com os diferentes materiais que constituem os alvos, o  $O_2$  e o  $H_2$  facilmente reagem formando compostos.

A pulverização catódica assistida por RF foi utilizada na produção do contacto frontal ou contacto posterior consoante a estrutura da célula produzido foi pin ou nip, respectivamente. Este deve possuir elevada transmitância, baixa resistividade e boa adesão.

Os TCOs produzidos no âmbito deste trabalho foram o Óxido de Zinco dopado com Óxido de Gálio (GZO) -  $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$  na proporção 95:5 p/p, variando apenas os parâmetros de processo. (Tabela 2-1)

**Tabela 2-1 - Parâmetros estudados na produção dos TCOs de GZO**

Parâmetros estudados na deposição dos TCOs		
Parâmetros	Contacto anterior	Contacto posterior
Gases	Ar	Ar
Pressão Ar (Torr)	$7 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$
Pressão deposição (Torr)	$7 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Temperatura de deposição (K)	$\approx 300$	
Potência (W)	100 - 700	120 - 175
Distância alvo/substrato (cm)	6 - 8	10 - 15

O processo de pulverização catódica foi também utilizado na produção de ZnO para o estudo das heterojunções. Os parâmetros utilizados (sistema de 3 alvos existente na câmara limpa do CEMOP) estão indicados na Tabela 2-2.

**Tabela 2-2 - Parâmetros estudados na deposição de ZnO**

Parâmetros estudados na deposição de ZnO	
Parâmetros	Contacto anterior
Gases	Ar
Pressão Ar (Torr)	$3 \times 10^{-3}$
Pressão deposição (Torr)	$3 \times 10^{-3}$
Temperatura de deposição (K)	$\approx 300$
Potência (W)	50
Distância alvo/substrato (cm)	10 - 15



Figura 2-2 - Equipamento de Pulverização catódica de RF utilizado para depositar contactos estrutura PIN (a), NIP (b) e equipamento para depositar ZnO (equipamentos a) e c) presentes na câmara limpa do CEMOP e b) no CENIMAT)

### 2.1.3 Deposição química de vapores assistida por plasma

A técnica de PECVD é um processo essencialmente químico, neste a formação dos filmes ocorre devido à decomposição de gases reactivos que é provocada por aplicação de um sinal de radiofrequência (RF). A diferença de potencial existente entre o eléctrodo de RF e o eléctrodo que contém o porta-substratos promove a dissociação molecular do gás.

No plasma podem ocorrer várias reacções. Estas reacções podem ser definidas como primárias ou secundárias. A reacção primária (Eq.2-1) está relacionada com a decomposição do  $\text{SiH}_4$  em radicais de  $\text{SiH}_x$ , sendo esta reacção a responsável pelo crescimento das primeiras camadas. [11]



As reacções secundárias envolvem interacções entre radicais e moléculas de  $\text{SiH}_4$ , podendo surgir vários produtos. (Figura 2-3)

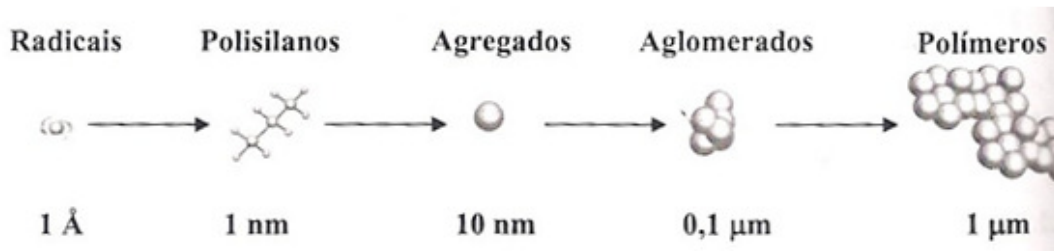


Figura 2-3 – Produtos possíveis de formar durante as reacções secundárias [10]

A incorporação nos filmes de a-Si:H destes produtos pode ser positiva ou negativa, a integração de polisilanos ou agregados pode conferir à matriz amorfa propriedades eléctricas melhores (ex: pm-Si:H) ao passo que a integração de aglomerados ou polímeros que contribuem para uma deterioração das propriedades dos filmes.

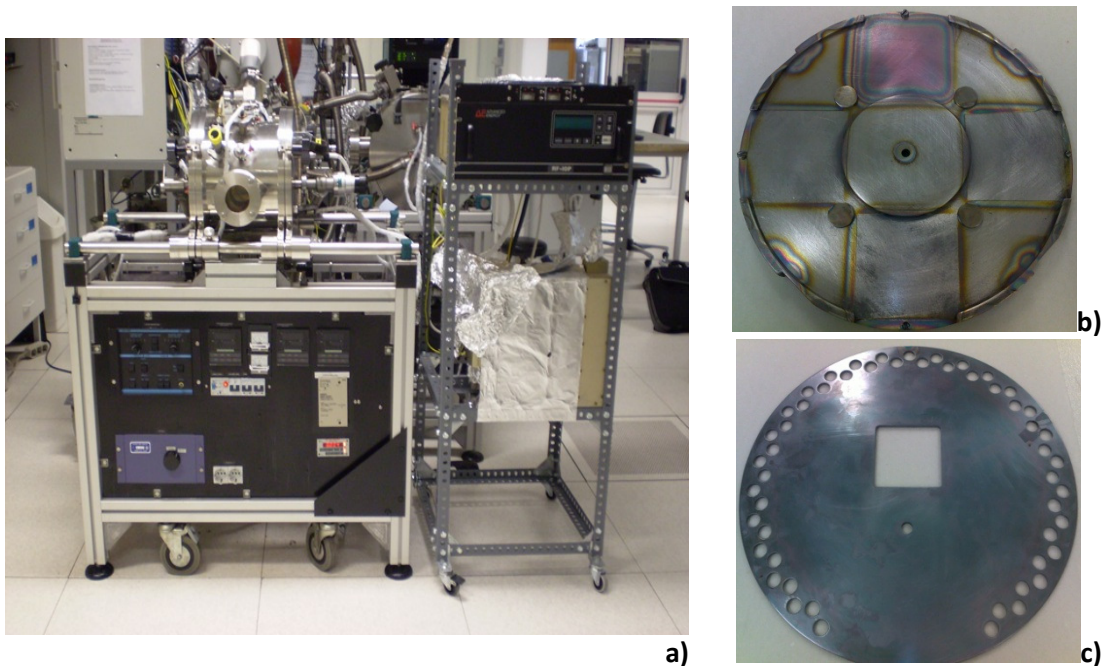


Figura 2-4 - Sistema de PECVD existente na câmara limpa do CEMOP (a); b) porta-substratos rotativo; c) shutter

### 2.1.3.1. Parâmetros e processo de deposição

Neste trabalho foi estudada a influência de diversos parâmetros durante a produção nas propriedades das camadas (p,i,n) que constituem a célula. A variação da diluição de H ( $D_H$ ) e potência de RF (13,56MHz ou 26,12 MHz – VHF) foram os factores mais focados no decorrer do estudo, contudo ainda se tentou abordar a influência da



variação de pressão e efectuar um breve estudo sobre a variação da temperatura de deposição.

As camadas p e n são produzidas através da inserção dos gases  $\text{SiH}_4$  e mistura de trimetilborano (TMB) -  $(\text{CH}_3)_3\text{B}_2$  e  $\text{SiH}_4$  e fosfina  $\text{PH}_3$ , respectivamente.

A camada i é obtida através de gás  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{SiH}_4+\text{H}_2$  consoante as propriedades que se pretendam para esta camada.

Genericamente, tendo em vista a produção de uma célula solar de estrutura pin, a camada intrínseca deve possuir uma condutividade no escuro baixa  $\sigma^5$  e elevada fotocondutividade. As camadas dopadas devem ser possuir elevada condutividade e hiato óptico superior ao da camada intrínseca.

Na Tabela 2-3 estão indicados os parâmetros estudados para a produção camadas individuais para posterior aplicação em células solares.

Tabela 2-3 - Parâmetros estudados na produção das camadas de Si

Parâmetros estudados na deposição das camadas					
Parâmetros	p	b1	b2	i	n
Gases	Mix TMB (SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> )	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>		SiH <sub>4</sub> (+H <sub>2</sub> )	Mix PH <sub>3</sub> (+H <sub>2</sub> )
D <sub>H</sub> (%)	28 - 97	83 - 92		80 - 95	28 - 95
Fluxo de gás (sccm)	10 -207,5	109 - 120		50 – 109,5	10-117
Pressão (Torr)	0,65 - 1,5	0,65		0,2 - 2	0,65 - 1,5
Temperatura de deposição (K)	373 - 473	473		373 - 473	373 - 473
Densidade de potência (mW/cm <sup>2</sup> )	30 - 105	32		15 - 105	32 - 105
Gerador de RF (MHz)	13,56 & 27,12	27,12		13,56 & 27,12	13,56 & 27,12

Os gases referidos como *mix* TMB e *mix*  $\text{PH}_3$  são gases comerciais com misturas de gases onde as suas percentagens são fixas; parâmetros como  $D_H$ , concentração de  $\text{SiH}_4$  e razão entre  $\text{SiH}_4$  e o gás dopante foram parâmetros alterados através da inserção de  $\text{SiH}_4+\text{H}_2$  na mistura.

<sup>5</sup> A condutividade no escuro para uma camada de a-Si:H idealmente situa-se entre  $10^{-10}$  e  $10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$ , contudo este valor varia para as nc-Si, podendo apresentar valores mais elevados, na ordem  $10^{-8}$  e  $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .



O processo de PECVD envolve diversos passos:

1. Limpeza do reactor e carregamento do mesmo com substratos com o primeiro contacto (TCO) já depositado;
2. Colocação do reactor em vácuo e posterior aquecimento até à temperatura de processamento das camadas;
3. Após o vácuo atingir  $10^{-6} - 10^{-7}$  Torr, é possível iniciar o processo;
4. Inserção dos gases necessários para a camada p, aproximadamente 15 minutos de tempo de espera para estabilização de pressão de gás e ignição de plasma seguido de um tempo de espera de 5 minutos para homogeneização de condições. Rotação do substrato<sup>6</sup> para posição sem shutter e início da deposição;
5. Proceder a um vácuo na linha até esta atingir novamente  $10^{-6} - 10^{-7}$  Torr (aproximadamente 1 hora);
6. Deposição da camada i (processo semelhante ao ponto 4);
7. Repetição do ponto 5;
8. Deposição da camada n;
9. Proceder a um vácuo na linha.

O processo para a produção da célula de estrutura nip é semelhante, apenas existe troca entre a camada p a n.

No procedimento acima não foi descrito a deposição de *buffers* uma vez que este ponto pode ser ou não efectuado, na eventualidade de ser realizado a seguir à camada da camada p.

Finalizada a deposição de PECVD, é necessário proceder à deposição do último contacto, no caso de pin, um contacto metálico através da evaporação térmica assistida por canhão de electrões; na estrutura nip seria um contacto transparente por pulverização catódica de RF assistida por magnetron.

---

<sup>6</sup> Na Figura 2-4-b) está apresentado o porta-substratos, este possibilita a colocação de três substratos sendo possível numa mesma deposição depositar três camadas sem abertura do sistema.

### 2.1.4 Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

A evaporação térmica assistida por canhão de electrões trata-se de um processo físico de deposição de filmes finos e consiste no bombardeamento do material a evaporar por electrões com elevada energia, resultando na fusão pontual do material e consequente vaporização.

O feixe de electrões é gerado num filamento incandescente (cátodo) por emissão termoiónica, quando submetido a um sinal eléctrico de alta tensão (kV) e baixa corrente (mA). Os electrões gerados são acelerados e deflectidos, através da acção de um campo magnético, para o ânodo que se situa na região do cadinho com o material a evaporar. (Figura 2-5)

Devido à elevada energia térmica resultante do impacto do feixe de electrões no material, as paredes do cadinho de grafite que contém o material são continuamente arrefecidas para evitar contaminações.

Este sistema permite depositar desde óxidos a metais, sendo os parâmetros (corrente de filamento, densidade e impedância acústica) de deposição adaptados consoante o material que se pretenda evaporar.



Figura 2-5 – Sistema de deposição térmica por canhão de electrões,  
a) Sistema existente no CEMOP b) Pormenor do interior

Assim como na pulverização catódica também a evaporação térmica, tem como principal função a deposição de contactos. Para a estrutura PIN é utilizado como etapa final de processamento na deposição de Al, enquanto na NIP inicia-se a fabricação da

célula pela deposição de uma camada metálica muito reflectora (ex: Al, Cr), as espessuras que se utilizaram para contactos tanto anterior como posterior variaram entre os 180 – 200 nm.

Os metais utilizados na produção de heterojunções com ZnO foram depositados também por esta técnica com espessuras que variam entre 1 e 50nm.

### 3 Técnicas de Caracterização – Filmes finos e Células Solares

Neste capítulo descrevem-se as técnicas de caracterização utilizadas após a produção dos filmes. É importante conhecer as características eléctricas, ópticas e electro-ópticas dos mesmos, bem como a sua estrutura e morfologia.

As caracterizações eléctricas foram obtidas por efeito de Hall, condutividade no escuro e técnica de quatro pontas. A caracterização eléctro-óptica das células foi efectuada utilizando um simulador solar.

As caracterizações ópticas incluíram a espectroscopia do visível e elipsometria espectroscópica. A nível morfológico e estrutural alguns filmes foram estudados recorrendo a perfilometria 3D, microscopia de força atómica (*AFM – Atomic Force Microscopy*), difracção de raios X (DRX) e microscopia electrónica de varrimento (*SEM - Scanning electron microscopy*).

#### 3.1 Espessura

A espessura dos filmes de óxidos foi determinada através de perfilometria, enquanto que as espessuras dos filmes de Si foram determinadas por elipsometria espectroscópica. A descrição da elipsometria será explicada na secção onde são abordadas as caracterizações ópticas.

A perfilometria consiste no varrimento de uma superfície com um estilete de diamante, o sinal/movimento mecânico recebido pelo estilete é transformado num sinal digital através de um transformador diferencial variável linear (LVDT). O equipamento utilizado nas medidas foi o Ambios XP-200 existente no CENIMAT.

Para detectar a espessura do filme é necessário assegurar a existência de uma região sem filme de forma ao estilete conseguir discernir a diferença de alturas ao longo do varrimento. (Figura 3-1)

O degrau pode ser obtido de forma mecânica ou química. Nos TCOs produzidos optou-se por efectuar sempre um degrau mecânico uma vez que a erosão química nem sempre garante uma eliminação completa da película ao passo que de forma mecânica facilmente se obtém um degrau bem definido.

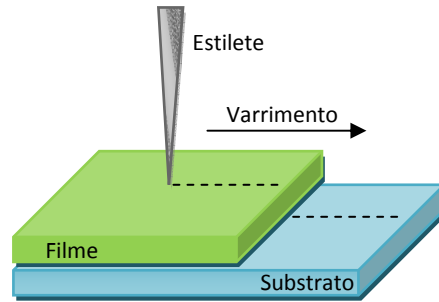


Figura 3-1 – Perfilómetro utilizado e esquema de funcionamento

## 3.2 Caracterização Eléctrica

Neste ponto serão descritas sinteticamente as técnicas de caracterização eléctrica utilizadas.

### 3.2.1 Caracterização dos filmes

Para a caracterização eléctrica dos óxidos condutores e semicondutores tipo-p e tipo-n utilizou-se o efeito de Hall complementado pela técnica das quatro pontas. A caracterização eléctrica os filmes de a/nc-Si foi realizada através das medidas de condutividade em função da temperatura.

#### 3.2.1.1. Efeito de Hall

O efeito de Hall é uma técnica de caracterização dos filmes, que permite conhecer a resistividade eléctrica ( $\rho$ ), o tipo e concentração de portadores ( $n$ ), bem como a sua mobilidade ( $\mu$ ).

Os materiais semicondutores quando se encontram sob acção de um campo magnético<sup>7</sup> que é aplicado em direcção perpendicular à corrente que por eles passa, faz surgir uma tensão devido às cargas que são deflectidas por efeito do campo magnético. Tal permite determinar o tipo de portadores maioritários e a tensão gerada nos terminais, a esta tensão gerada por aplicação do campo magnético chama-se tensão de Hall ( $V_H$ ).

<sup>7</sup> O campo magnético aplicado pode ser ou não ser constante, as medidas efectuadas para caracterização de filmes foram efectuadas com um campo constante de 0,5T.

A partir de  $V_H$  é possível determinar o coeficiente de Hall ( $R_{Hall}$ ), a mobilidade (eq. 3-2) de portadores majoritários e a concentração (eq. 3-3) respectiva através das expressões,

$$V_H = \frac{B \cdot R_{Hall} \cdot I_s}{d} \leftrightarrow R_{Hall} = \frac{d \cdot V_{Hall}}{B \cdot I_s} \quad (3-1)$$

$$\mu = \frac{R_{Hall}}{\rho} \quad (3-2)$$

$$N = \frac{1}{q \cdot d \cdot R_{Hall}} \quad (3-3)$$

A configuração representada na Figura 3-2 denomina-se de Van der Pauw e é a mais utilizada para filmes finos, este método tem duas variantes, a aplicação de corrente nos terminais 1 e 2 e a tensão medida nos terminais 3 e 4 (esquema apresentado na Figura 3-2 a)) ou geometria cruzada, aplicação de corrente nos terminais 2 e 3 e tensão medida nos terminais 1 e 4.

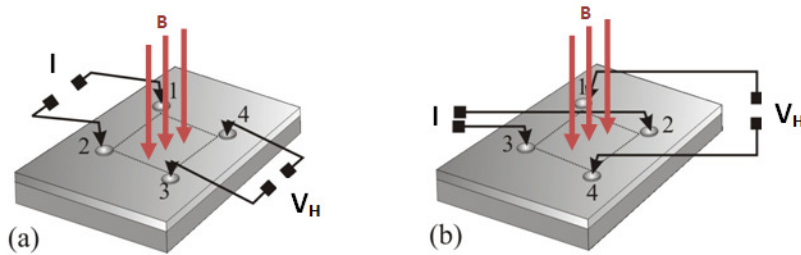


Figura 3-2 -Esquema da montagem experimental do efeito de Hall na configuração de Van der Pauw (adaptado de [4])

### 3.2.1.2. Técnica das quatro pontas

A técnica das quatro pontas é um processo muito expedito de determinar a  $\rho$  do filme. Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente na superfície de um filme sendo medido a diferença de potencial eléctrico do mesmo, quando sujeito a esta corrente, de acordo com a lei de Ohm, temos;

$$I = \frac{V}{R} \leftrightarrow R = \frac{V}{I} \quad (3-4)$$

Conhecendo a resistência do filme facilmente se calcula o valor de  $\rho$ , uma vez que,

$$\rho = 4,532 * R * d [\Omega.cm] \quad (3-5)$$

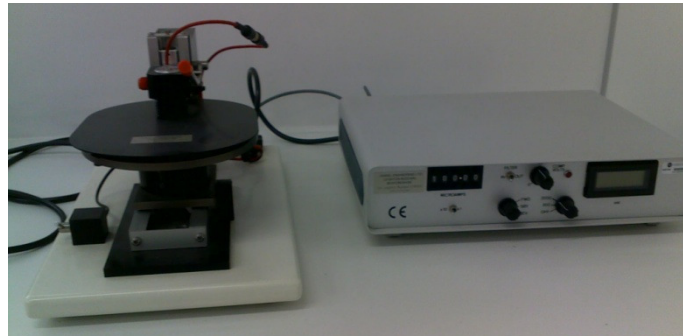


Figura 3-3 - Equipamento de medição de resistividade por quatro pontas

### 3.2.1.3. Condutividade e Fotossensibilidade

A determinação da condutividade em função da temperatura foi realizada num sistema onde a amostra é aquecida e arrefecida de um modo controlado, utilizando um crióstato. A medida é realizada em vácuo.

Para realizar este tipo de medidas é necessário depositar contactos metálicos na superfície do filme com uma configuração planar. (Figura 3-4)

É aplicada uma tensão fixa e registado o valor da corrente em função da temperatura.

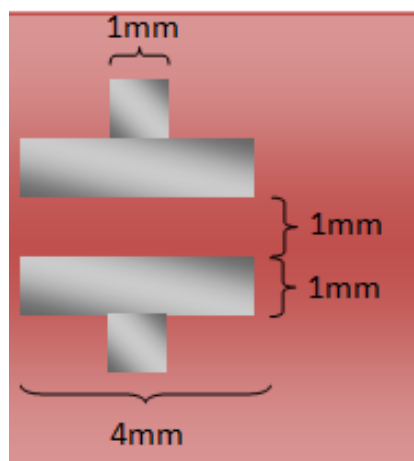


Figura 3-4 - Esquema de contactos metálicos para ensaio de condutividades no escuro

Como a condutividade varia com a temperatura segundo a expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3-6)$$

em que  $\sigma_0$  é o factor pré-exponencial relacionado com a condutividade metálica mínima do semiconductor,  $E_A$  a energia de activação e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

#### ■ Condutividade no escuro

As medições foram efectuadas em vácuo, num crióstato BIORAD 500 que se encontra ligado a um Keitley que simultaneamente aplica tensão e lê a corrente da amostra, está ligado um computador que regista os valores da condutividade da amostra.



Figura 3-5 – Equipamento BIORAD 500 onde se efectuaram as medidas de condutividade no escuro

Neste ensaio aplica-se um campo eléctrico ( $E$ ) nos dois contactos e o espaço compreendido entre os mesmos será percorrido por uma densidade de corrente ( $J$ ), tal que  $J = \sigma E$ , onde  $J$  e  $E$  são a corrente em função da espessura do filme e a tensão aplicada na distância entre contactos; onde  $J = \frac{I}{0,4*d} [A.cm^{-2}]$  e  $E = \frac{V}{0,1} [V.cm^{-1}]$ , que substituindo em  $J = \sigma E$  resulta em:  $\sigma = \frac{0,1.I}{V.d.0,4}$  onde  $d$  é a espessura do filme (cm).



### ■ Energia de Activação

A energia de activação  $\Delta E$  é obtida através do declive do traçado de Arrhenius ( $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$ ) como representado na Figura 3-6.

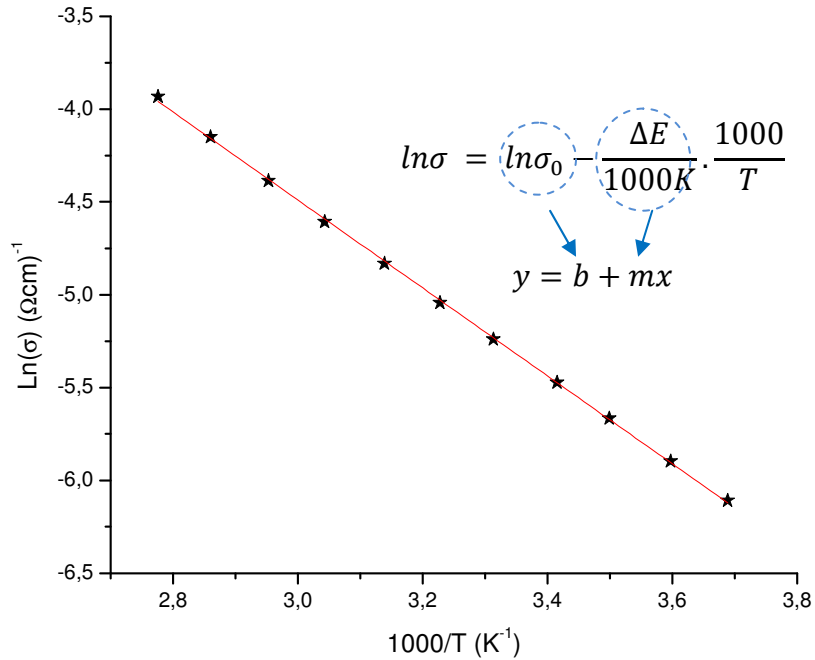


Figura 3-6 – Gráfico representativo da medição de condutividade no escuro em função de T e cálculo da Ea

### ■ Fotossensibilidade

A determinação da fotossensibilidade,  $S_{ph}$ , consiste na medição do valor de  $I$  com um determinado valor de tensão aplicada, no escuro e sob iluminação (normalmente  $100 \text{ mW/cm}^2$ ). O valor de  $S_{ph}$  é determinado por,

$$S_{ph} = \frac{I(\text{amostra iluminada})}{I(\text{amostra escuro})} \quad (3-7)$$

## 3.2.2 Células solares

### 3.2.2.1. Simulador solar

A caracterização das células foi efectuada num simulador solar SPI – Sun Simulator 240A (Figura 3-7). Este simulador é constituído por uma lâmpada de Xénon que em conjunto com filtros permite abranger diferentes comprimentos de onda de forma a

assemelhar-se ao espectro solar. A radiação emitida também é calibrada para as condições padrão (potência da radiação  $100 \text{ mW/cm}^2$  e temperatura da célula  $25^\circ\text{C}$ ).



Figura 3-7 – Simulador SPI – Sun Simulator 240A utilizado na caracterização das células solares produzidas

O equipamento é controlado por computador com um software apropriado para a determinação directa dos seguintes parâmetros ( $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF,  $R_{sh}$ ,  $R_p$  e  $\eta$ ).

### 3.3 Caracterização Óptica

#### 3.3.1 Espectroscopia do visível

As propriedades ópticas dos filmes produzidos: hiato óptico; espectro de transmitância, absorvância e reflectância; coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e factor de Haze; foram determinadas por espectroscopia utilizando um espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 (Figura 3-8).

O espectrofotómetro opera numa gama de comprimentos de onda entre 300 e 2500nm para a transmitância/absorvância e na gama de 400-800nm para a reflectância devido à limitação da esfera integradora.



Figura 3-8 - Espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 utilizado nas medições de transmitância (especular e total) e reflectância

Todas as medidas foram realizadas tendo como referência o ar (*baseline* realizada sem qualquer substrato).

#### ■ T especular, $\alpha$ e Hiato (óptico ou energético)

A transmitância relaciona a luz transmitida ( $I_t$ ) pela amostra com a luz incidente ( $I_{ph}$ ),

$T = \frac{I_t}{I_{ph}}$ , logo num gráfico traçado de T vs  $\lambda$  - espectro de transmitância.

Nos materiais semicondutores a absorção da luz só acontece para  $\lambda$  cuja energia seja superior ao correspondente hiato óptico. Assim, é possível determinar o hiato óptico através do traçado de Tauc:

$$\sqrt{(\alpha E_{ph})} = B(E_{ph} - E_{op}) \quad (3-8)$$

$$(\alpha E_{ph})^2 = B(E_{ph} - E_{op}) \quad (3-9)$$

Em ambas as equações, B é uma constante de proporcionalidade relacionada com o material, este valor está relacionado com os estados envolvidos no processo de transição entre camadas;  $\alpha$  o coeficiente de absorção obtido a partir dos valores de transmitância através da expressão 3-10;  $E_{ph}$  é a energia dos fotões e  $E_{op}$  a energia do hiato óptico.

A equação 3-8 é aplicada aos semicondutores amorfos e nanocristalinos com matriz amorfa, uma vez que apresentam uma elevada percentagem de material amorfo. A

equação 3-9 é aplicada aos materiais que não apresentem estrutura amorfa, ou seja, para os TCOs e óxidos semicondutores.

A variação espectral do coeficiente de absorção  $\alpha$  ( $\lambda$ ) é determinada pela equação:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3-10)$$

#### ■ Reflectância e absorvância

A determinação da transmitância total ( $T_t$ ) (transmitância especular - perpendicular à amostra - e a transmitância da radiação difusa) é importante na determinação da absorção efectiva da amostra que pode ser obtida pela expressão:

$$T_t + R + A = 1 \leftrightarrow A = 1 - (R + T_t) \quad (3-11)$$

Onde R é a reflectância e A a absorvância.

#### ■ Factor de Haze

O factor de Haze (H) permite quantificar a texturização da superfície do filme. No caso dos TCOs para células, este devem possuir uma superfície rugosa para diminuir a perdas por reflexão. O factor de Haze pode ser calculado pela seguinte expressão,

$$H = \frac{T_d}{T_t} = \frac{T_t - T_e}{T_t} \quad (3-12)$$

Onde  $T_d$  é a transmitância difusa;  $T_t$  a transmitância total e  $T_e$  a transmitância especular.

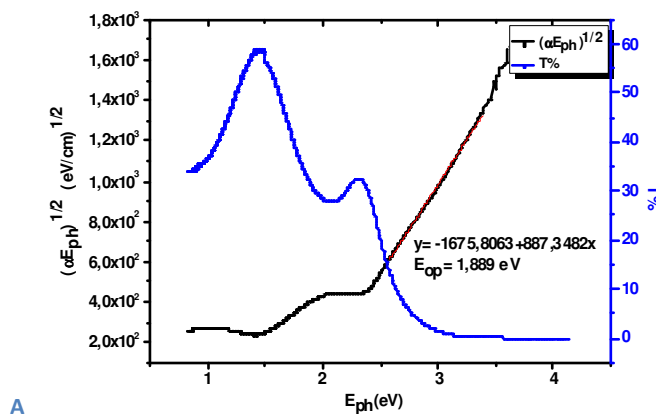


Figura 3-9 mostra um exemplo de espectro de transmitância e cálculo do hiato óptico.

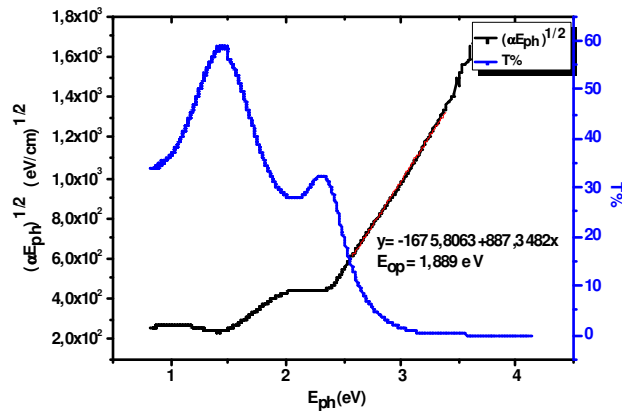


Figura 3-9 - Gráfico do cálculo do hiato óptico e da transmitância em função de  $E_{ph}$  de uma amostra tipo p

### 3.3.2 Elipsometria espectroscópica

A elipsometria espectroscópica é uma técnica que permite quantificar as propriedades ópticas de um material através da análise da resposta da sua superfície após ser irradiada com um feixe colimado de luz polarizada. A luz reflectida pela amostra é recebida por um analisador que se encontra ligado a um computador, onde as diferenças de fase e amplitude para cada  $\lambda$  são compiladas e examinadas. [10]

Os dados recolhidos após analisados são comparados com modelos *standard* e ajustados de forma a obter com o menor erro os valores da constante dielétrica (parte imaginária e real), espessura ( $d$ ), índice de refração ( $n$ ), estrutura do material (grau de cristalinidade), grau de compactação, hiato óptico ( $E_{op}$ ) e factor de ordem do material ( $C$ ). [4][10]

Esta técnica foi muito utilizada para o estudo das camadas de nc/a-Si:H produzido ao longo do trabalho, uma vez que de forma expedita permite determinar as características referidas anteriormente. O equipamento é um elipsómetro espectroscópico da Jobin Yvon, modelo UVISEL DH10 munido com o software de aquisição e simulação DeltaPsi 2. (Figura 3-10)

As medições foram efectuadas no intervalo de energia compreendido entre 1,5 – 6 eV ou  $\lambda$  compreendidos entre os 280 – 1650 nm.



Figura 3-10 – Elipsômetro Jobin Yvon UVISEL DH10 existente no CENIMAT

### 3.4 Caracterização morfológica e estrutural

#### 3.4.1 AFM

Nesta técnica a imagem das superfícies é obtida de forma mecânica através de varrimentos tridimensionais, sendo a textura da superfície reconhecida por uma ponta de prova (tip) sensível a qualquer variação da mesma.

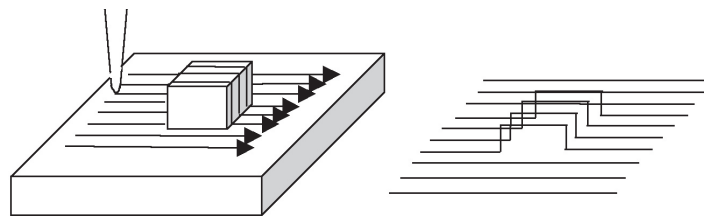


Figura 3-11 - Esquema de varrimento de AFM e recriação 3D da textura da superfície

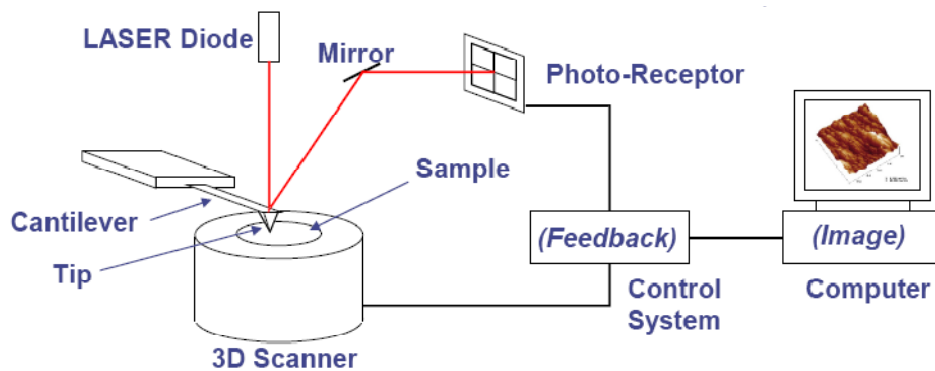


Figura 3-12 - Esquema do modo de funcionamento do AFM [43]

O funcionamento de um equipamento de AFM (Figura 3-12) consiste num laser focado de forma a incidir no cantilever e reflectir para o fotodetector; na extremidade do cantilever encontra-se uma ponta que é controlada mecanicamente durante o varrimento da superfície. Ao percorrer a superfície a ponta movimenta-se de acordo com o relevo da amostra com uma precisão da ordem das décimas de nanómetros. A movimentação da ponta resulta numa variação da direcção do feixe de laser reflectido pelo cantilever. A mudança de direcção do feixe é sentida pelo fotodetector através da variação da intensidade da luz entre o fotodetector superior e inferior, sendo esta variação convertida para tensão.

Toda a amostra é percorrida pela tip e após a recolha dos dados pelo computador é reconstituída a imagem da superfície da amostra.

A movimentação da ponta acontece devido às forças de van der Waals (atração/repulsão) estabelecidas entre a ponta de prova e a superfície em estudo.

Quando a tip se aproxima da amostra ocorre uma reacção de atracção entre esta e a amostra, o valor da força de atracção aumenta com a proximidade da tip-superfície. Contudo para distâncias muito pequenas as reacções ocorrem a níveis orbitais iniciando um processo de repulsão. Quando as forças de repulsão se tornam positivas os átomos da ponta encontram-se em contacto com a superfície. [44-45]

Existem diversas formas de obtenção de dados da superfície da amostra:

- Modo de contacto – é o método de aquisição de dados mais comum. Ocorre na zona repulsiva, nesta região a tip está em contacto com a amostra e o cantilever deflecte no sentido contrário afastando-se da amostra. Neste modo de contacto o valor médio da força exercida é aproximadamente  $10^{-7}$ N.
- Modo “tapping” (intermitente) - o cantilever encontra-se simultaneamente entre forças repulsivas e atractivas, quando a oscilação do cantilever entra no regime de repulsão a tip toca intermitentemente na amostra fazendo o reconhecimento da sua superfície, contudo as forças envolvidas são suficientemente elevadas para garantir o desprendimento da tip quando toca na amostra.

- Modo não contacto – o cantilever oscila sobre a superfície não entrando em contacto com a mesma. O conjunto cantilever/ponta funciona num regime atractivo de forças de van der Waals de valores muito baixos, cerca 10<sup>-12</sup> N. A ponta percorre toda a superfície oscilando sobre esta.

As análises feitas por AFM tiveram lugar no CENIMAT, onde se encontra um equipamento MFP – 3D™ Atomic Force Microscope da Asylum Research.



Figura 3-13 – AFM MFP – 3D da Asylum Research existente no CENIMAT

### 3.4.2 SEM

A técnica de SEM – Microscopia electrónica de varrimento – consiste na interacção entre um feixe de electrões providos de elevada energia cinética que ao entrar em contacto com a amostra gera electrões secundários e retrodispersos, fotões e por vezes radiação X, estes que são colectados por um detector que consegue produzir uma imagem da superfície através dos electrões que são gerados pela interacção feixe/superfície, sendo as energias envolvidas neste processo entre 0,2 e 50 keV.

Esta técnica permite observar a superfície dos filmes, tendo assim um conhecimento do arranjo morfológico que estes possuem.

As análise de SEM que foram efectuadas foram produzidas por um SEM/FIB AURIGA da Zeiss existente no CENIMAT (Figura 3-14).





Figura 3-14 – SEM/FIB AURIGA da Zeiss presente no CENIMAT

### 3.4.3 DRX

A difracção de RX é uma técnica que permite obter informação sobre a estrutura atómica de sólidos cristalinos. Baseia-se na interferência que os RX produzem quando são dispersos elasticamente por átomos orientados ao longo de uma direcção particular de um cristal.

Quando um feixe monocromático incide sobre um cristal os seus átomos funcionam como dispersores da luz que é fornecida. Os fotões de RX, após a interacção dos electrões dos átomos, alteram a sua trajectória mantendo a mesma fase e energia que o fotão incidente. Se o conjunto de átomos onde a luz incide se encontrarem dispostos de forma simétrica e que apresentem distâncias interatómicas semelhantes ao comprimento de onda da radiação, verifica-se que as relações de fase se tornam periódicas, ou seja estão em fase, resultando num reforço do feixe ou numa interferência construtiva (condição necessária para a produção de um pico de difracção de radiação intensa). (Figura 3-15) [46-47]

Quando os átomos se encontram orientados segundo vários planos, o feixe difractado possui diferentes ângulos de difracção, o que resulta numa interferência destrutiva.

Na interferência construtiva a lei de Bragg é aplicável  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$  onde  $n$  é um número inteiro que designa a ordem de difracção,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) e  $\theta$  o ângulo de incidência dos RX. [47-48]

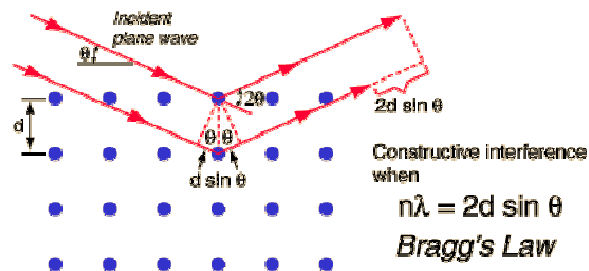


Figura 3-15 - Interferência construtiva justificada pela lei de Bragg [48]

O equipamento utilizado é da marca PANanalytical modelo X'pert PRO (Figura 3-16), possui uma ampola de Cu com radiação  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  com os respectivos valores 1,5405980 Å e 1,5444260 Å.



Figura 3-16 – Equipamento de DRX existente no CENIMAT e pormenor do porta amostras

## 4 Apresentação de resultados e sua discussão

A apresentação e discussão dos resultados está dividida em diversas secções: 1-estudo da célula solar pin e nip e respectivas camadas p, i e n constituintes; 2- estudo das células solares em substratos cerâmicos; 3-estudo de heterojunções óxidos semicondutores e silício amorfo/nanocristalino/cristalino.

### 4.1 nc/a-Si:H

Nesta secção apresentam-se as características das camadas individuais utilizadas na produção das melhores células solares. As camadas foram caracterizadas electricamente (condutividade no escuro) e opticamente (espectroscopia do visível) e por elipsometria espectroscópica.

O estudo das camadas teve como ponto de partida o trabalho desenvolvido anteriormente no CEMOP/CENIMAT. No decorrer do estudo constatou-se que a camada p possuía características eléctricas inferiores ao desejado para uma célula solar. Assim foi necessário efectuar um estudo mais exaustivo da camada p para obter as características pretendidas na camada a implementar.

#### 4.1.1 Camadas dopadas

##### 4.1.1.1. Camada p

Para optimizar a camada p foram estudados diversos parâmetros de deposição: a temperatura de deposição; o fluxo de silano; o fluxo de H<sub>2</sub> e ainda a potência de RF.

##### 4.1.1.1.1 Influência da Temperatura do substrato

Diversos estudos indicam que a temperatura influencia significativamente as características dos filmes. O aumento do valor da temperatura actua como factor de relaxamento da matriz do material a depositar podendo ser mais fácil a inserção de elementos dopantes na estrutura.

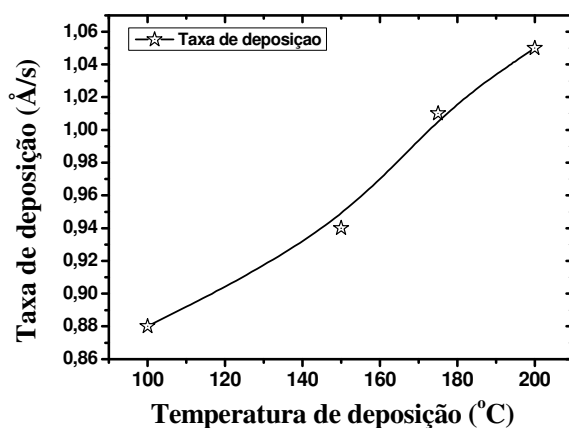
A Tabela 4-1 mostra a influência da temperatura do substrato na taxa de crescimento (R), energia de activação (Ea), condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{amb}$ ) e nos

parâmetros obtidos por elipsometria espectroscópica (hiato óptico ( $E_g$ ) e factores relacionados com a cristalinidade ( $C$ ) e densidade do filme ( $A$ )).

**Tabela 4-1 – Influência da temperatura de deposição nas características electro-ópticas dos filmes tipo p, mantendo os outros parâmetros ( $fSiH_4=0$  sccm;  $dp=42$  mW/cm<sup>2</sup>,  $P=1,5$  Torr)**

P#	T °C	R Å/s	Ea eV	$\sigma_{@25^\circ C}$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	Elipsometria			
					Eg eV	A	C	E <sub>0</sub> eV
P30	100	0,88	0,63	$8,81 \times 10^{-8}$	1,94	188,4	2,80	3,74
P24	150	0,94	0,33	$7,37 \times 10^{-6}$	1,84	170,0	2,52	3,77
P25	175	1,01	0,37	$1,61 \times 10^{-6}$	1,81	168,8	2,48	3,78
P26	200	1,05	0,42	$1,88 \times 10^{-6}$	1,79	170,3	2,49	3,74

A Figura 4-1 mostra a variação da taxa de deposição com o aumento de T. R aumenta de 0,88 Å/s para 1,04 Å/s com o aumento de T=100°C para T=200°C.



**Figura 4-1 - Taxa de deposição vs Temperatura de deposição**

Na Figura 4-2 a) e b) estão representados os parâmetros A e C em função de T, observa-se que ambos os parâmetros diminuem com aumento de T.

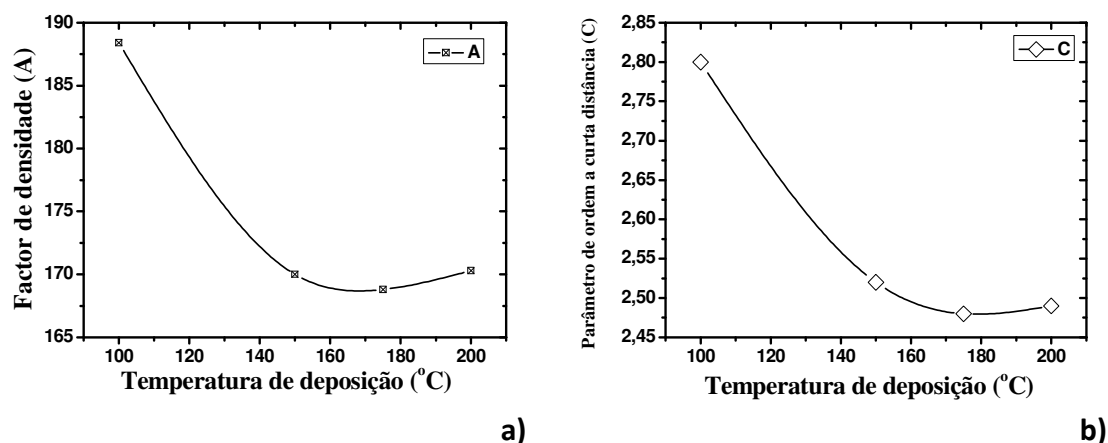


Figura 4-2 – Parâmetros obtidos por elipsometria espectral, a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C)

Com o aumento de T a ordem na estrutura amorfa do material é incrementada (C diminui) o que poderá estar associado a uma diminuição das ligações flutuantes. Porém associado a um aumento na ordem da estrutura amorfa observa-se uma diminuição na densidade do material, o que pode estar relacionado com uma maior incorporação de dopante ou então com uma diminuição da incorporação de  $\text{CH}_4$ . A temperatura também pode promover um relaxamento na matriz amorfa fazendo com que as ligações instáveis sejam quebradas tornando a estrutura menos densa.

A Figura 4-2 a) e b) mostra a influência da temperatura no hiato óptico, condutividade e energia de activação. O aumento de T faz com que o hiato diminua de 1,94 eV para 1,80 eV. Este facto pode estar relacionado com uma diminuição da incorporação de hidrogénio em grupos  $\text{SiH}_2$  ou  $\text{SiH}_3$  o que está de acordo com uma menor densidade do material quando T aumenta e com uma menor incorporação de carbono. A menor incorporação de carbono torna o dopante mais eficaz e consequentemente reflecte-se na diminuição da energia de activação acompanhada pelo aumento da condutividade em mais de uma ordem de grandeza.

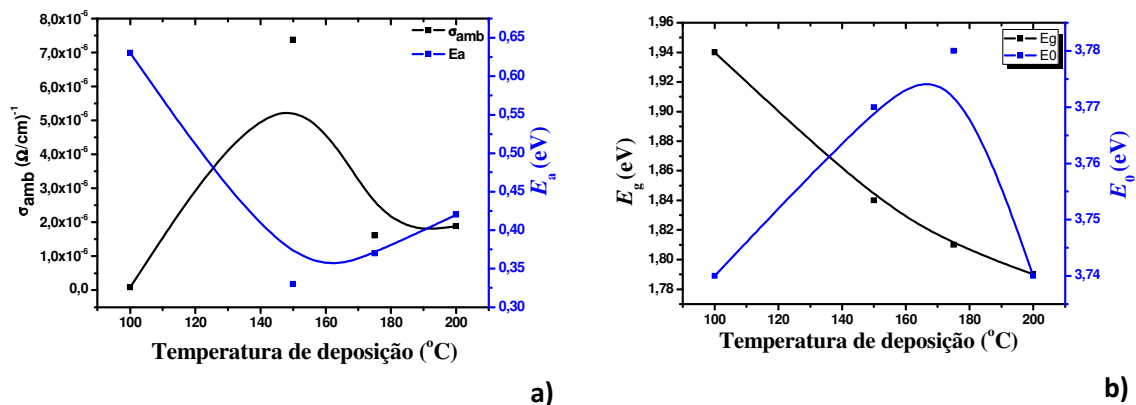


Figura 4-3 - Propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos; a) variação de  $\sigma_{amb}$  e  $E_a$ ; b) variação de  $E_g$  e  $E_0$

Genericamente observa-se que a grande influência da temperatura é de 100 para 150°C, acima desta temperatura há um decréscimo nos valores de condutividade e aumento na energia de activação. Deste estudo conclui-se que a temperatura da ordem de 150°C parece ser o valor óptimo para as condições de deposição utilizadas.

#### 4.1.1.1.2 Influência do fluxo de $\text{SiH}_4$

Neste estudo pretendeu-se verificar a influência do aumento do fluxo de  $\text{SiH}_4$  nas propriedades dos filmes. Contudo há que notar que na garrafa de TMB utilizada existe 39% de  $\text{SiH}_4$ , logo a experiência onde não foi adicionada qualquer quantidade de  $\text{SiH}_4$  serve como comparação às restantes onde este factor foi alterado (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 – Influência do fluxo de  $\text{SiH}_4$  nas camadas dos filmes para  $T=200^\circ\text{C}$ ,  $\text{TMB}=10 \text{ sccm}$ ,  $\text{dp}=32 \text{ mW/cm}^2$ ,  $P=0,65 \text{ Torr}$

P#	$\text{SiH}_4$ sccm	R $\text{\AA/s}$	$E_a$ eV	$\sigma_{@25^\circ\text{C}}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$	Elipsometria			
					$E_g$ eV	A	C	$E_0$ eV
P57	0	1,88	0,44	$1,49 \times 10^{-6}$	1,78	158,1	2,62	3,84
P58	3	2,09	0,40	$1,29 \times 10^{-5}$	1,83	165,9	2,81	3,86
P61	5	2,32	0,39	$1,18 \times 10^{-5}$	1,83	171,3	2,71	3,78
P62	10	2,61	0,41	$4,8 \times 10^{-6}$	1,80	172,5	2,66	3,80

A introdução adicional de  $\text{SiH}_4$  na mistura gasosa provoca um crescimento na taxa de deposição. Este crescimento é proporcional ao aumento do fluxo de silano, com este aumento existem mais radicais no plasma que podem ser depositados no substrato o que faz com que a taxa de deposição aumente (Figura 4-4).

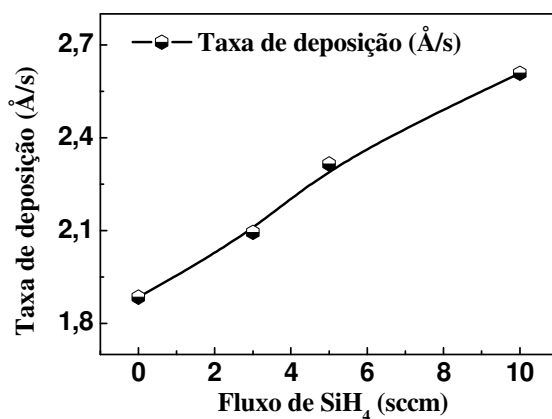
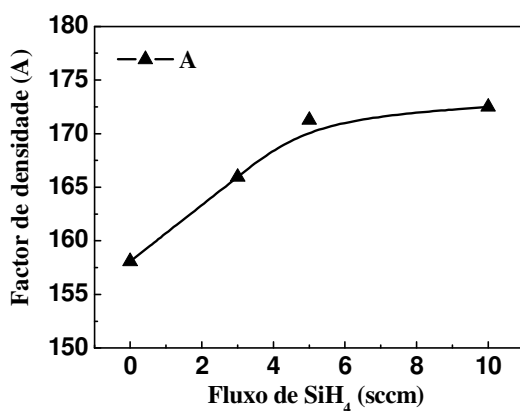
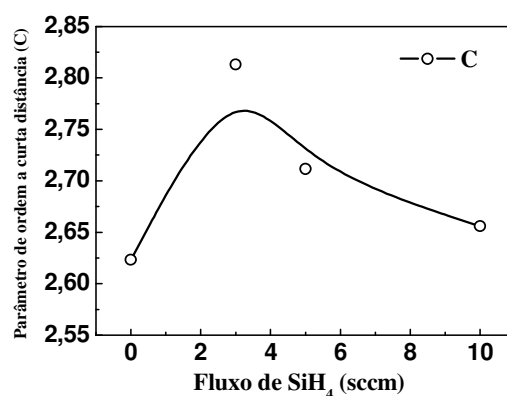


Figura 4-4 - Taxa de deposição vs Fluxo de  $\text{SiH}_4$

A influência do fluxo de silano nos parâmetros A e C está representada na Figura 4-5 a) e b) respectivamente. Com o aumento do fluxo de  $\text{SiH}_4$  aumenta o número de radicais de Si presentes no plasma o que vai contribuir para um aumento na densidade do filme (parâmetro A aumenta) tendendo a estabilizar para valores de fluxo mais elevados. Mas apesar de a densidade aumentar com o aumento do fluxo de silano, a ordem da estrutura amorfa diminui para valores até 4 sccm (parâmetro C aumenta) e para valores superiores a este fluxo decresce novamente (diminuição do parâmetro C).



a)



b)

Figura 4-5 – Influência do fluxo de Silano em: a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C)

Este comportamento pode estar relacionado com uma maior incorporação de dopante através de uma diminuição da incorporação do carbono. Porém observa-se que o hiato óptico aumenta quando é adicionado um fluxo de 4sccm de  $\text{SiH}_4$  à mistura gasosa (Figura 4-6 a)). A esse aumento no  $E_g$  corresponde um aumento de  $\sigma_{\text{amb}}$  e diminuição de  $E_a$  (Figura 4-6 b)). Assim é expectável que o aumento no valor de hiato esteja associado a uma maior incorporação de H o que está de acordo com um aumento na desordem da estrutura (aumento no parâmetro C).

Deste estudo, conclui-se que para a mistura gasosa utilizada, as camadas p são optimizadas adicionando um fluxo de cerca de 4sccm.

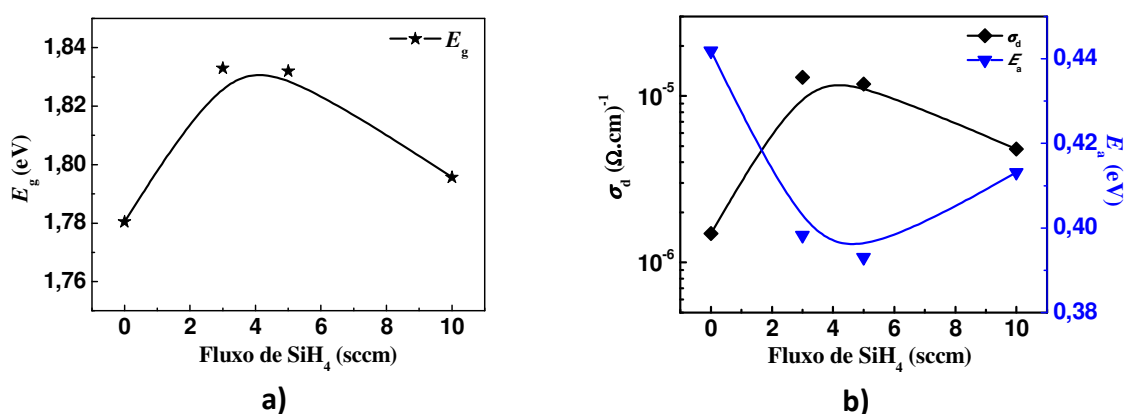


Figura 4-6 – Influência do fluxo de Silano em: a) variação de  $E_g$ ; b) variação de  $\sigma_{\text{amb}}$  e  $E_a$

#### 4.1.1.1.3 Influência do fluxo de $\text{H}_2$

Na tentativa de obter camadas p nanocristalinas realizou-se um estudo em que o gás foi altamente diluído em hidrogénio. Utilizaram-se DH compreendidas entre 91 e 97% (Tabela 4-3).

A influência da diluição de  $\text{H}_2$  na razão de crescimento está representada na Figura 4-7. Com o aumento do fluxo de  $\text{H}_2$  a razão de crescimento diminui. A presença elevada de  $\text{H}_2$  no plasma tem um papel erosivo no crescimento do filme, uma vez que vai bombardear as camadas de átomos depositados promovendo a sua remoção, e simultaneamente reduz o tempo de residência do silano no reactor.



Tabela 4-3 - Influência do fluxo de H<sub>2</sub> para um fluxo para fSiH<sub>4</sub>=0sccm, fTMB=7,5sccm, dp=63mW/cm<sup>2</sup>, P=1,5torr

P#	H <sub>2</sub> sccm	DH %	Dep Å/s	Ea eV	$\sigma_{@25^{\circ}\text{C}}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Elipsometria			
						Eg eV	A	C	E <sub>0</sub> eV
P55	50	91	2,57	0,56	$1,92 \times 10^{-7}$	1,90	157,5	2,95	3,87
P56	100	95	1,99	0,44	$2,91 \times 10^{-6}$	1,84	161,8	2,81	3,84
P59	142,5	96	1,56	0,41	$4,08 \times 10^{-6}$	1,82	172,3	2,74	3,75
P60	200	97	1,45	0,37	$1,72 \times 10^{-5}$	1,81	176,1	2,74	3,77

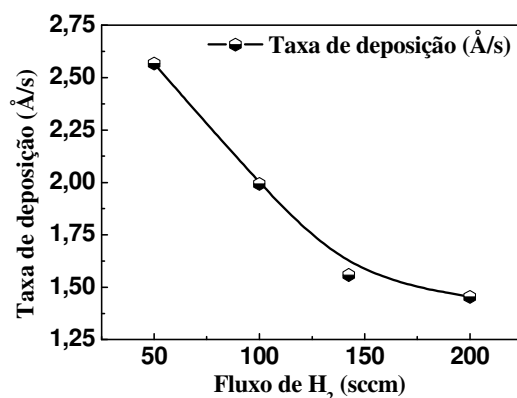
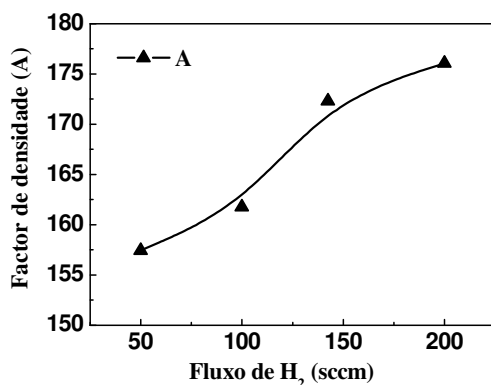
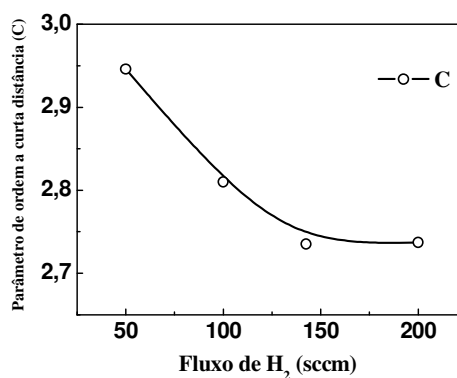


Figura 4-7 - Taxa de deposição vs Fluxo de H<sub>2</sub>

Apesar das elevadas DH conduzirem a filmes cujo crescimento é lento, a presença de H<sub>2</sub> no plasma desempenha um papel importante na formação de uma estrutura mais densa e ordenada e muitas vezes com densidade elevada de nanocristais. Este facto é confirmado com o aumento da densidade do filme (A) assim como numa diminuição do carácter amorfo, incrementando a ordem a curta distância e traduzindo-se na diminuição do parâmetro C.



a)



b)

Figura 4-8 – Parâmetros obtidos por elipsometria espectral para a série de H<sub>2</sub>, a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C)

O facto de os filmes serem densos quando depositados com DH mais elevada promove uma diminuição no hiato, neste caso provavelmente devido à menor incorporação de H (Figura 4-9a).

A  $E_g$  também diminui indicando uma maior dopagem e/ou menor densidade de defeitos ou ainda devido ao aparecimento de nanocristalites. No entanto esta última hipótese não é corroborada pelo decréscimo acentuado do factor C. A condutividade apresenta um aumento em cerca de duas ordens de grandezas ( $10^{-7}$  para  $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ) com o aumento da diluição DH (Figura 4-9b)).

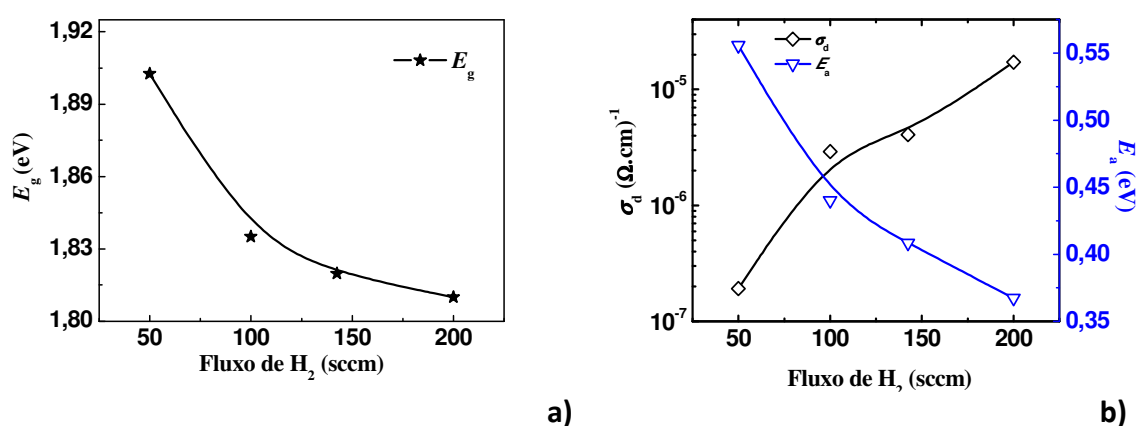


Figura 4-9 - Propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos; a) variação de  $E_g$ ; b) variação de  $\sigma_{amb}$  e  $E_a$

Deste estudo conclui-se que uma elevada DH é favorável à obtenção de filmes com elevada condutividade.

#### 4.1.1.1.4 Influência da potência de RF

A potência de radiofrequência influencia directamente a taxa de ionização do gás que normalmente conduz a um aumento da taxa de deposição. (Figura 4-10)

Na Tabela 4-4 encontram-se os resultados obtidos no estudo da influência da potência de rf.

Tabela 4-4 - Influência da potência de RF para amostras obtidas com VHF, T=200°C, DH=96%, P=1torr

P#	Potência W	R Å/s	Ea eV	$\sigma_{@25^{\circ}\text{C}}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Elipsometria			
					Eg eV	A	C	E <sub>0</sub> eV
P21'	10	0,73	0,30	2,05x10 <sup>-4</sup>	1,72	172,7	2,45	3,67
P22'	15	1,06	0,32	2,35x10 <sup>-5</sup>	1,73	171,0	2,51	3,69
P23'	20	0,92	0,29	3,46x10 <sup>-5</sup>	1,76	173,7	2,55	3,64

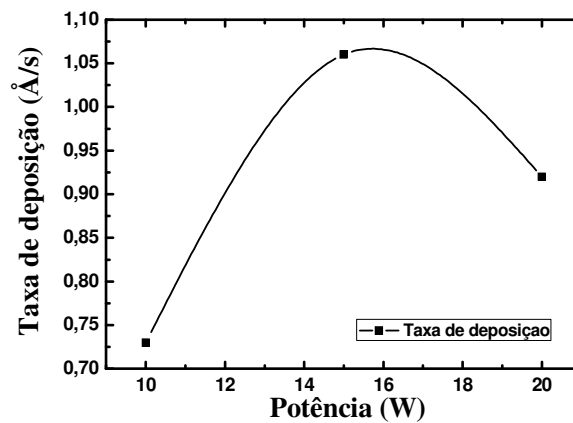
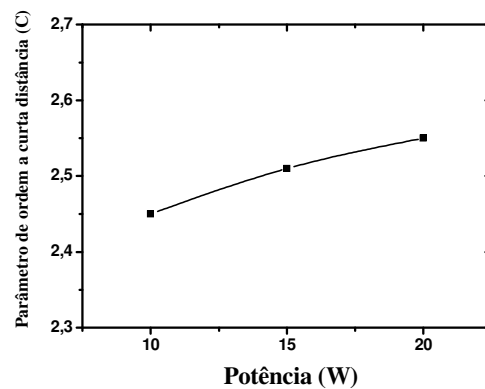
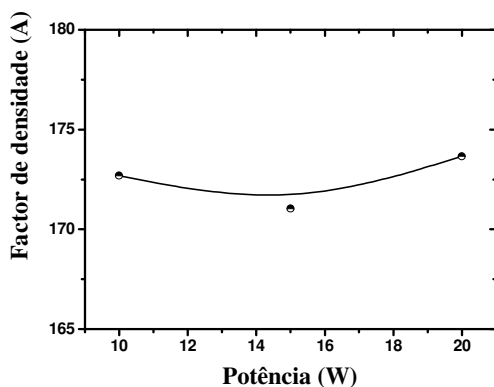


Figura 4-10 - Taxa de deposição vs Potência de rf

O aumento de P, na gama de variação estudada, tem pouca influência na densidade dos filmes. O parâmetro A mantém-se praticamente constante (Figura 4-11 – Influência da potência de rf em: a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C) Figura 4-11 a). No entanto o factor C tem um aumento, pelo que o material terá maior desordem quando depositado com maiores potências de rf (Figura 4-11 b)).



b)

a)

Figura 4-11 – Influência da potência de rf em: a) Factor de densidade (A); b) parâmetro de ordem a curta distância (C)

O aumento de P torna mais fácil a dissociação dos gases, o CH<sub>4</sub> presente na mistura de gases será então mais facilmente dissociado e inserido na rede, o que se traduz num aumento de  $E_g$  e simultaneamente numa diminuição da condutividade. (Figura 4-12)

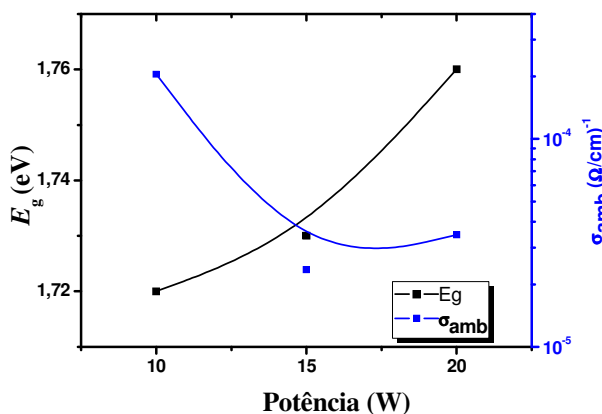


Figura 4-12 – Influência da potência de rf em  $\sigma_{amb}$  e  $E_g$

Após realizados os estudos anteriores foram escolhidas as camadas P com os melhores resultados electro-ópticos para serem utilizadas na produção das células solares com melhor rendimento obtidas no decorrer deste trabalho. As características dos filmes seleccionados e as respectivas condições de deposição estão indicadas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Tabela resumo das propriedades das camadas P utilizadas nas células solares

Parâmetros	P1	P2
DH (%)	≈ 98	≈ 97
Eop* (eV)	1,889	1,827
Eop** (eV)	2,002	1,772
Ea (eV)	0,3023	0,4076
$\sigma_{amb}$ ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	$2,86 \times 10^{-6}$	$7,44 \times 10^{-6}$
E0 (eV)	3,950	3,780
A	188,659	172,930
C	3,425	2,593
* Espectroscopia		
** Elipsometria		

#### 4.1.1.2. Camada n

A caracterização da camada n revelou que esta possui propriedades satisfatórias para aplicações em células solares quando depositada com uma frequência de 13,56 MHz e densidade de potência de  $32\text{mW/cm}^2$ , no entanto pretendeu-se verificar as propriedades desta quando depositada com frequências de deposição mais elevada (27,12MHz). A Tabela 4-6 mostra as características de filmes tipo-n produzidos nas mesmas condições excepto a frequência de RF.

Tabela 4-6 - Compilação da série de deposições para o estudo da influência da potência (RF e VHF) de deposição

Elipsometria								
P	R	Ea	$\sigma@25^{\circ}\text{C}$	Eg	A	C	E0	
N#	Torr	Å/s	eV	$(\Omega\text{cm})^{-1}$	eV		eV	
N1'	0,65 (RF)	0,46	0,23	$2,410\times10^{-3}$	1,63	156,45	2,53	3,82
N2'	0,65 (VHF)	0,60	0,22	$1,860\times10^{-3}$	1,66	173,34	2,53	3,79
N3'	1,5 (VHF)	0,71	0,18	$7,930\times10^{-3}$	1,70	179,50	2,46	3,71

O aumento da frequência de rf promove uma maior dissociação do gás, pelo que a razão de crescimento também aumenta. Porém comparando as propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos com a mesma pressão (0.65 Torr) verifica-se que são semelhantes, excepto o parâmetro A que é maior nas amostras produzidas com VHF. Por outro lado, as amostras depositadas com VHF e elevadas pressões têm uma melhoria no valor da condutividade eventualmente devido à incorporação de dopante na rede.

A Tabela 4-7 resume as características da camada n utilizada nas células solares.

Tabela 4-7 - Tabela resumo das propriedades da camada N utilizada

Parâmetros	N
$D_H$ (%)	$\approx 95$
$E_{op}^*$ (eV)	1,927
$E_{op}^{**}$ (eV)	1,710
Ea (eV)	0,1550
$\sigma_{amb}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$	$2,540 \times 10^{-2}$
$E_0$ (eV)	3,610
A	192,534
C	2,316
* Espectroscopia	
** Elipsometria	

#### 4.1.1.3. Camadas buffers (b1 e b2)

A utilização de camadas *buffer* pode trazer benefícios e aumento de  $\eta$  da célula. Estas camadas podem desempenhar um duplo papel quando inseridas no dispositivo, evitar migrações de dopantes para a camada intrínseca e um ajuste de hiato entre camadas de forma a não existir uma discrepância tão acentuada entre camada p e i ou entre a camada n e i.

As *buffers* são camadas com elevada concentração de carbono. As principais características electro-ópticas estão indicadas na Tabela 4-8.

Tabela 4-8 - Tabela resumo das propriedades das camadas *buffer* utilizadas

Parâmetros	B1	B2
$D_H$ (%)	≈ 83	≈ 91
$E_{op}^*$ (eV)	-	1,892
$E_{op}^{**}$ (eV)	2,320	1,845
$E_a$ (eV)	0,8604	0,9365
$\sigma_{amb} (\Omega cm)^{-1}$	$5,69 \times 10^{-9}$	$1,50 \times 10^{-14}$
$E_0$ (eV)	3,760	3,750
A	210,970	202,190
C	4,747	2,670
* Espectroscopia		
** Elipsometria		

#### 4.1.2 Camada intrínseca (I1 e I2)

Para a camada I procurou-se um material com baixa  $\sigma_{amb}$  e com  $S_{ph}$  elevado, a Tabela 4-9 mostra as principais características das camadas i utilizadas na célula.

Tabela 4-9 - Tabela resumo das propriedades das camadas i utilizadas

Parâmetros	I1	I2
$D_H$ (%)	85	≈ 91
$E_{op}^*$ (eV)	-	-
$E_{op}^{**}$ (eV)	1,735	1,695
$E_a$ (eV)	0,934	1,061
$\sigma_{amb} (\Omega cm)^{-1}$	$1,01 \times 10^{-10}$	$1,26 \times 10^{-11}$
$E_0$ (eV)	3,606	3,574
A	213,411	209,103
C	2,144	2,104
$S_{ph}$	1E3	3E4
* Espectroscopia		
** Elipsometria		

Os valores eléctricos apresentados são coerentes para camadas i e para materiais com estrutura polimorfa ( $C \approx 2,1$ ).

## 4.2 Célula solar (substrato: vidro e cerâmico)

Depois do estudo dos filmes foram realizadas algumas células solares onde se tentou otimizar o rendimento da célula através do acerto da espessura das várias camadas. Os melhores resultados obtidos correspondem a uma eficiência de 4% para estrutura pin sem camadas buffer e 4,8% para estruturas mais complexas (p1/p2/b1/b2/i/n). A estrutura e espessura das camadas desta última está esquematizada na Figura 4-13.

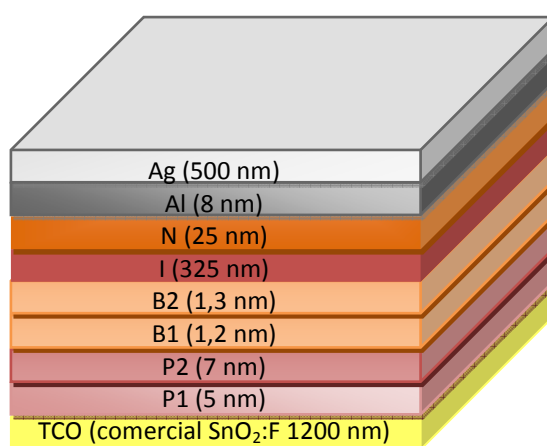


Figura 4-13 - Representação esquemática da célula solar p1/p2/b1/b2/i/n

A respectiva curva I-V encontra-se representada na Figura 4-14 sendo os respectivos parâmetros apresentados na Tabela 4-10.

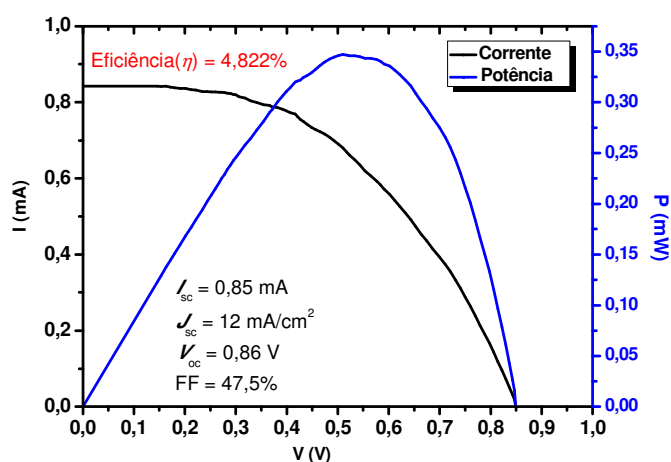


Figura 4-14 - Curva I-V da célula solar pin após recozida

Tabela 4-10 - Parâmetros característicos da célula solar

Parâmetros	
$\eta$	4,822%
$I_{sc}$	0,85 mA
$J_{sc}$	12 mA/cm <sup>2</sup>
$V_{oc}$	0,86 V
FF	47,5%
$P_{max}$	0,35 mW
$V_{max}$	0,52 V
$I_{max}$	0,66 mA
$R_s$	28,26 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{sh}$	1119,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

A resposta espectral e eficiência quântica desta célula estão representadas na Figura 4-15. A sua resposta máxima é de 0,38 A/W para  $\lambda=544\text{nm}$  correspondendo à máxima eficiência quântica de 90%, o que revela a qualidade da célula na conversão da radiação incidente.

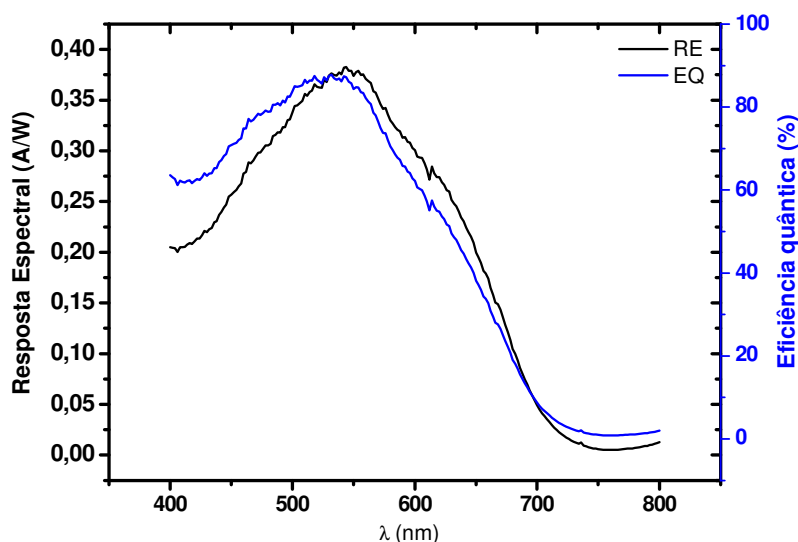


Figura 4-15 – Resposta espectral e Eficiência quântica da célula pin produzida

Num estudo prévio efectuou-se a deposição desta célula em substrato cerâmico para avaliar a viabilidade de depositar uma célula solar de filme fino num substrato cerâmico. A estrutura da célula no substrato cerâmico é: cerâmico/TCO/pin/Al, donde não é de toda a situação ideal porque sendo a última camada Al a luz não penetra na célula apenas a luz lateral ao contacto de Al vai contribuir para a fotogeração. Ainda assim, esta estrutura serviria para provar o conceito (Figura 4-16). De facto, conforme mostra a figura, consegue-se obter uma tensão de 0.5V mesmo sem luz directa. O que significa que a estrutura não está em curto-circuito. Pelo que se prova ser possível depositar as células directamente em substratos cerâmicos.



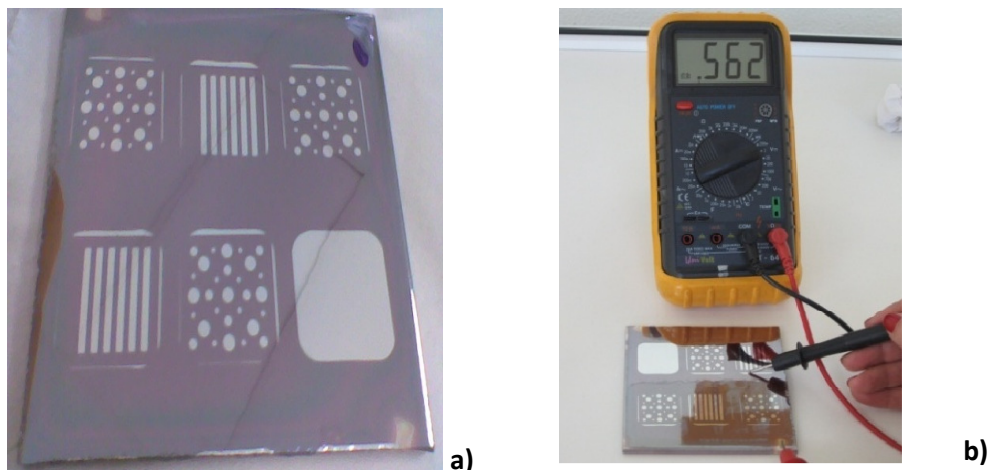


Figura 4-16 – Primeiro protótipo de azulejo solar - a) Aspecto do azulejo;  
b) medida de tensão em circuito aberto (luz interior)

A ideia de produzir azulejos solares, tem subjacente a combinação do aspecto estético do azulejo com o possível aproveitamento da energia do sol. Assim, no sentido de se prever a possibilidade de depositar as células com um determinado design, experimentou-se, pela primeira vez, depositar silício com uma máscara mecânica. Sobre o azulejo coberto com TCO depositou-se as camadas nip com a máscara "F.C.T". A fotografia mostra o aspecto final bem como o valor de tensão obtida (0.4V) mesmo sem contacto posterior.

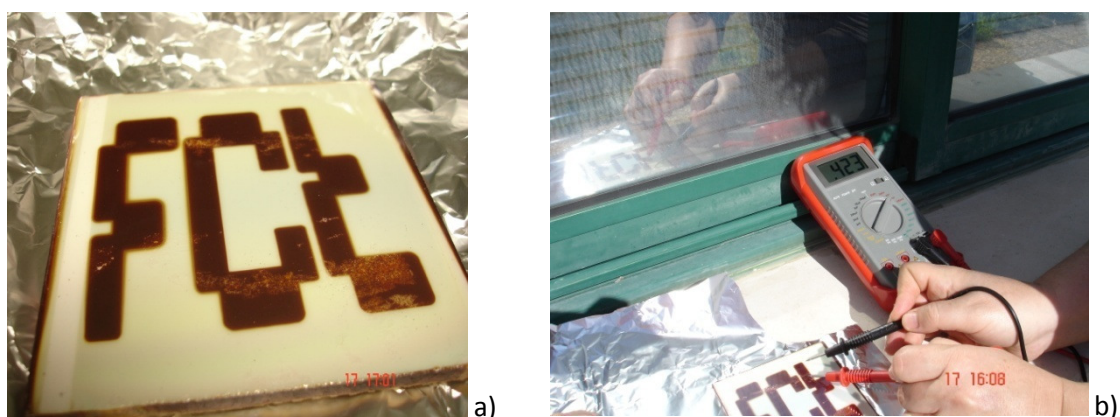


Figura 4-17 – Célula solar n-i-p; a) Design das células; b) Voc = 0,423 V

### 4.3 Substrato cerâmico – estudo e caracterização

A grande diferença deste trabalho para outros desenvolvidos na área PV reside na originalidade do substrato onde o dispositivo seria depositado. Por este motivo foi necessário proceder a um estudo e caracterização da superfície.

Como já foi referido o cerâmico utilizado é uma peça cerâmica comercial sem qualquer tratamento específico prévio. As linhas comerciais cerâmicas apresentam uma vasta gama de produtos, contudo numa primeira abordagem era importante obter um substrato que apresentasse elevada R%, logo cores claras.

Este pormenor de cor é um ponto importante no caso de o primeiro contacto depositado ser transparente dado que a elevada R% da peça poderá encaminhar novamente para o interior da célula a radiação que a atravessou aumentando provavelmente o desempenho da mesma.

As cerâmicas utilizadas foram denominadas de LM e VER, para mais fácil identificação das mesmas.

O estudo de R% do substrato foi efectuado por espectroscopia do visível recorrendo à esfera integradora e efectuou-se um varrimento na região 400 – 800 nm, sendo o resultado obtido apresentado no gráfico da Figura 4-18.

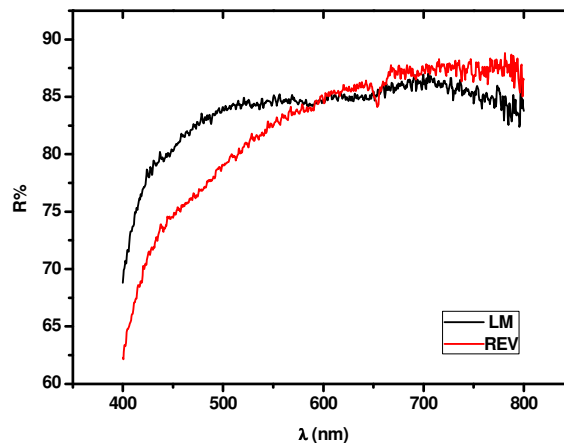


Figura 4-18 – Reflectância do substrato cerâmico utilizado

No gráfico é possível observar que ambos os cerâmicos apresentam valores de R% muito elevados na região visível do espectro de radiação magnética; REV apresenta valores de R% próximos de 90% para  $\lambda$  superiores a 700nm, enquanto que LM mantém um valor médio de R% próximo de 85% para  $\lambda$  compreendidos entre 500 e 800nm.

O facto do valor de R% ser praticamente constante ao longo do intervalo estudado é um parâmetro interessante, uma vez que dá informação que a superfície do cerâmico LM não tem interacções com a radiação, ou seja, as perdas por absorção são mínimas e constantes.

Para observar a rugosidade da superfície do azulejo foi realizado um mapeamento 3D num equipamento Ambios 200-XP, tendo sido obtido as topografias apresentadas na Figura 4-19 a), b), c) e d).

De acordo com o software disponibilizado pelo equipamento, que permite analisar automaticamente a rugosidade da superfície em estudo, o azulejo LM apresenta uma rugosidade média de  $0,489\ \mu\text{m}$ , sendo a maior variação (na área estudada) pico-vale de  $1,561\ \mu\text{m}$ . O azulejo REV apresenta um valor de rugosidade média aproximadamente quatro vezes superior ao LM,  $3,747\ \mu\text{m}$ , sendo a sua maior distância pico-vale  $19\ \mu\text{m}$ .

Devido aos valores de rugosidade média e de pico-vale apresentado, constata-se que a superfície de REV não será a mais indicada para a deposição de filmes finos, sendo por este motivo a melhor escolha o azulejo LM uma vez que apresenta uma superfície bastante regular e aparenta não precisar de preparação da superfície para iniciar a deposição dos filmes finos da célula solar.

As fissuras e poros presentes nas superfícies destes cerâmicos podem comprometer a viabilidade do dispositivo. A inexistência de uma superfície plana e regular não garante uma deposição de filmes contínuos, ou seja, as irregularidades da superfície facilmente contribuem para a micro-fissuração, heterogeneidade ou descontinuidade dos filmes podendo a célula entrar em curto-circuito o que a inviabiliza.

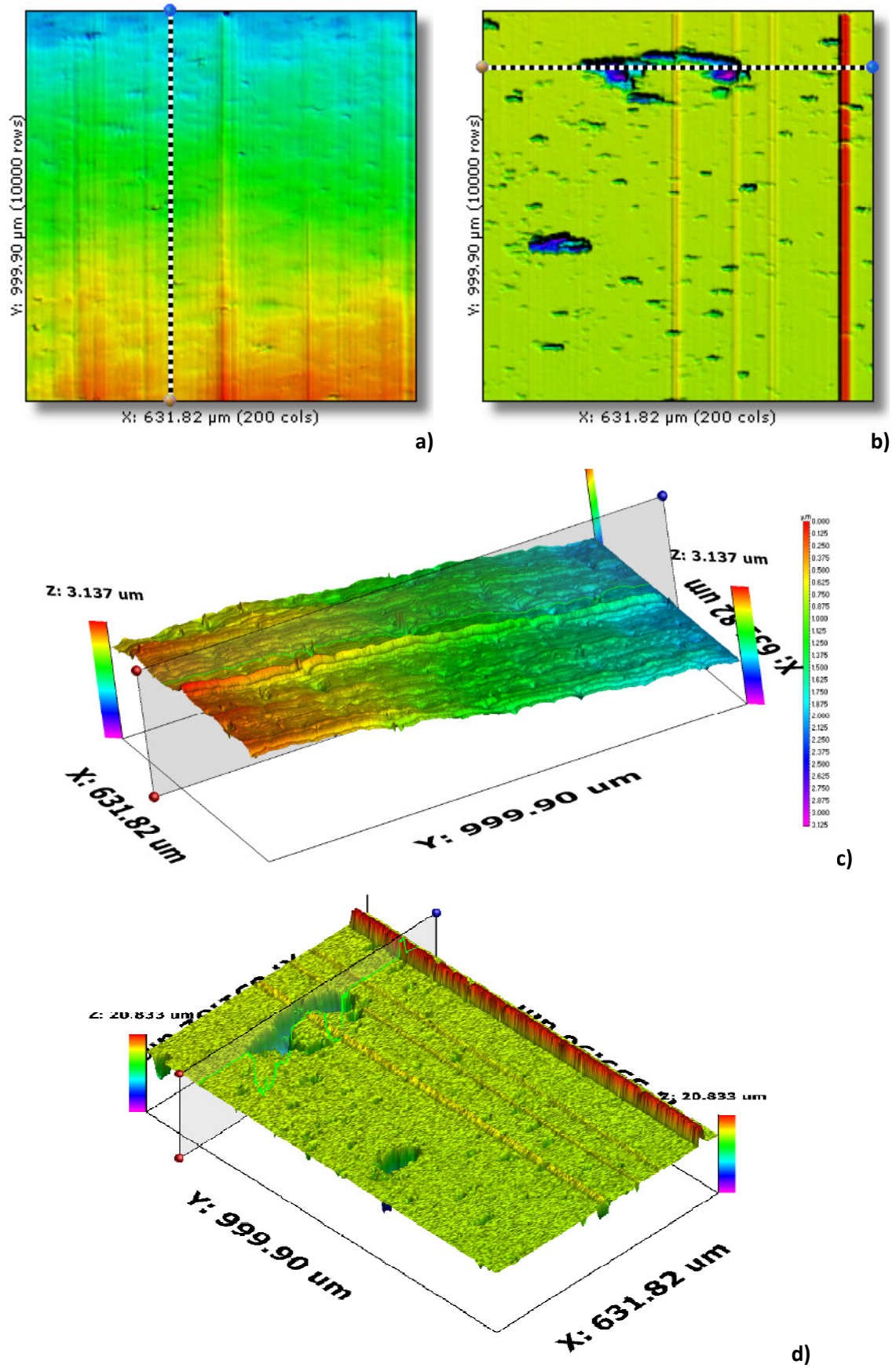


Figura 4-19 – Mapeamento 3D da superfície do substrato cerâmico, a) vista de topo do azulejo LM, b) vista de topo do azulejo REV, c) vista 3D da superfície do azulejo LM, d) vista 3D da superfície REV

## 4.4 Contactos frontal e posterior

Nesta parte do trabalho apresentam-se as características dos filmes utilizados como contacto posterior e frontal.

No caso da estrutura pin o contacto posterior utilizado é o Al já na estrutura nip utilizou-se o Cr como contacto posterior.

### 4.4.1 TCO estrutura pin

Nas células de estrutura pin foi feito um estudo de comparação entre dois TCOs, utilizou-se um TCO comercial e um TCO produzido na câmara limpa do CEMOP. A utilização de dois TCOs diferentes deve-se ao facto de tentar perceber a influência do contacto frontal na eficiência da célula solar.

O TCO comercial é Óxido de Estanho dopado com Flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), trata-se do TCO mais utilizado na indústria PV como contacto frontal. Este TCO é produzido por *Spray Pyrolysis* no momento de produção do vidro.

O  $\text{SnO}_2\text{:F}$  tem uma espessura 1100 nm, o valor da resistência folha de  $8,8 \Omega/\square$  e  $\rho = 8,80 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ ,  $\mu$  é  $14,57 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  e  $n = 3,04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

O  $\text{SnO}_2\text{:F}$  apresenta uma transmitância média de 66% no intervalo de  $\lambda$  do visível [400-800 nm], sendo este valor corroborado pela TT para o mesmo intervalo. Na região do visível este TCO apresenta uma reflectância média de 10% e uma absorvância média de 17% (Figura 4-20 e Figura 4-21).

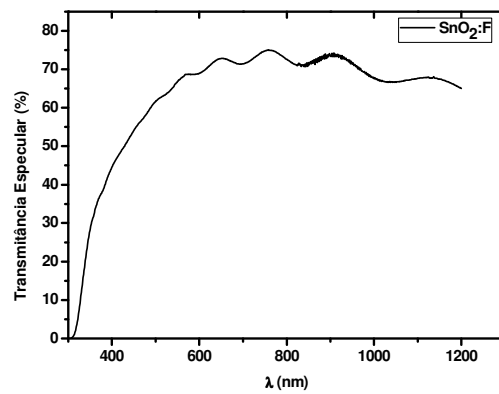


Figura 4-20 – Gráfico da transmitância em função de  $\lambda$  para o TCO comercial

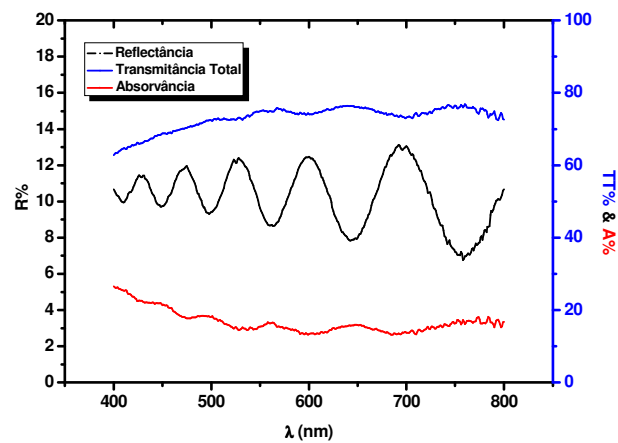


Figura 4-21 - Gráfico da transmitância e reflectância em função de  $\lambda$  para o TCO comercial

O hiato do  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , calculado através da lei de Tauc, encontra-se representado na Figura 4-22, tendo este o valor de 3,50 eV.

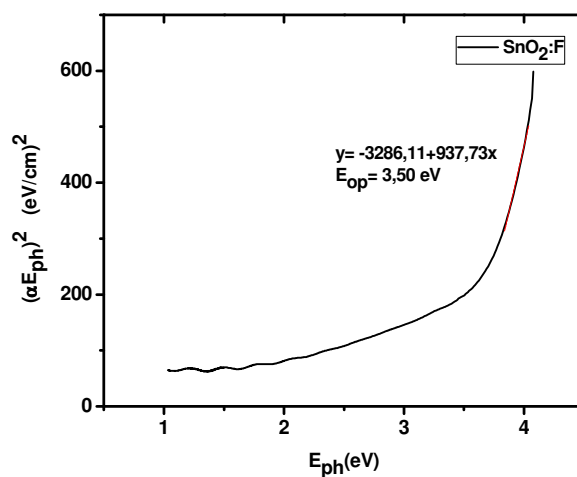


Figura 4-22 – Gráfico do cálculo do hiato óptico do TCO comercial

Os valores do factor de Haze variam entre 25% e 0%, sendo o seu valor médio 10%, o que significa que a superfície é ligeiramente texturizada. Para reconfirmar texturização da superfície do filme procedeu-se a um mapeamento 3D da superfície através da técnica de perfilometria e também foi observada a amostra em SEM.

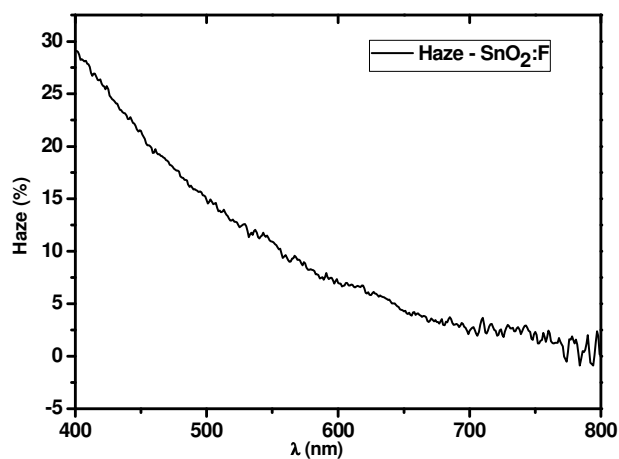


Figura 4-23 - Gráfico da variação do factor de Haze função de  $\lambda$  para o TCO comercial



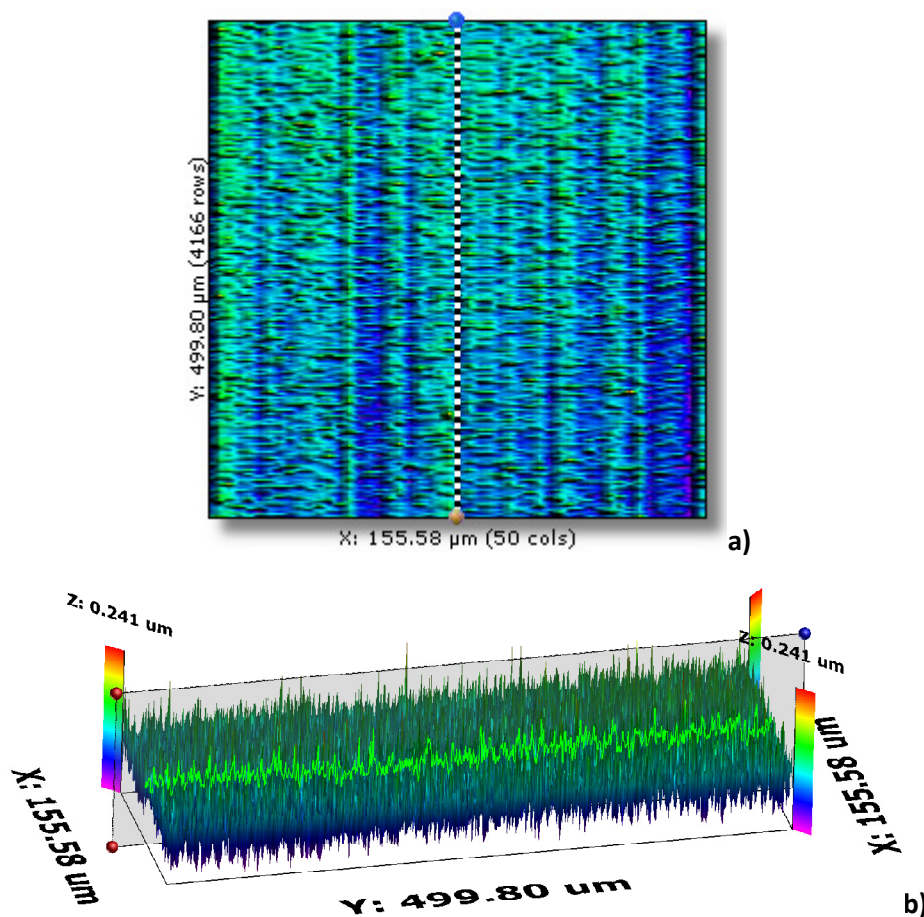


Figura 4-24 – Varrimento 3D da superfície do TCO comercial; a) vista de topo, b) vista 3D da superfície

Através do mapeamento 3D é possível constatar que a superfície do filme é texturizada como já havia sido previsto através da análise do factor de Haze. A observação da superfície por SEM (Figura 4-25) permite obter uma imagem real e perceber melhor a morfologia da superfície do filme.

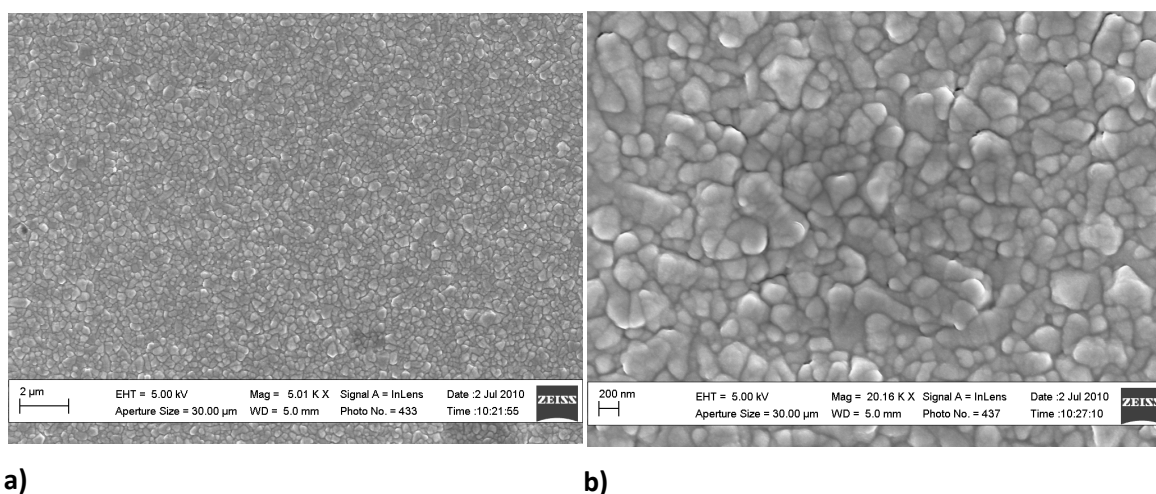


Figura 4-25 – Análise SEM da superfície do  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ; a) Ampliação de 5000 vezes, b) Ampliação de 20.000 vezes



A textura existente na superfície do filme deve-se aos grãos de SnO<sub>2</sub>, tendo em média estes grãos um diâmetro de 300 nm; a rugosidade média do filme é de 14 nm sendo a maior altura pico-vale encontrada, na área estudada, de 96 nm.

O TCO utilizado nas células, produzido por pulverização catódica nos laboratórios do CEMOP/CENIMAT, é o GZO, no sistema de sputtering existente na câmara limpa. As condições de deposição estão indicadas na Secção 2.1.2.

O GZO produzido para este contacto é um semiconductor tipo-n possui um valor de resistência folha de 6,4  $\Omega/\square$  e  $\rho = 7,61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . O valor de  $\mu$  é 7,2  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  e  $n = 1,15 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para uma espessura de 1200nm.

A transmitância média é de 77% no intervalo de  $\lambda$  do visível [400-800 nm], para os mesmos  $\lambda$  foi determinada a TT (transmitância total) sendo o valor desta mais baixo (61%). A diferença entre os valores de transmitância, total e especular, pode estar relacionada com uma maior absorção ou reflexão da luz difusa.

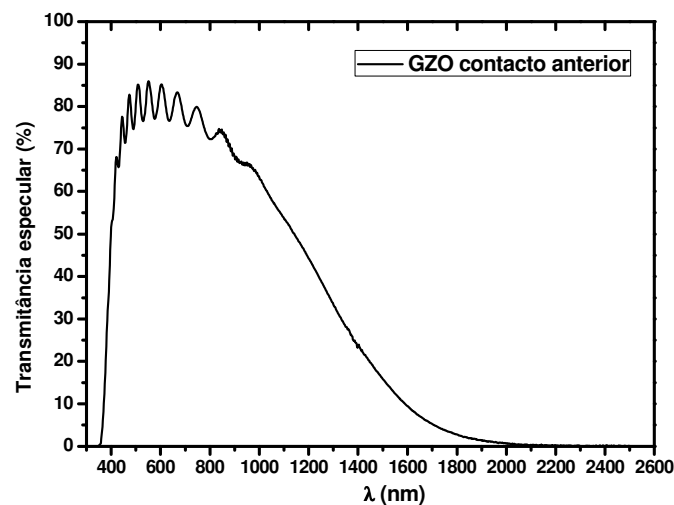


Figura 4-26 – Gráfico da transmitância em função de  $\lambda$  para o GZO utilizado como contacto anterior

À semelhança do TCO anterior foi calculado o valor de R% e de A% e para o mesmo intervalo este GZO absorve aproximadamente 26% da radiação incidente e reflecte 13%. Apesar da sua elevada transmitância muita radiação está a ser inutilizada, o que demonstra que futuramente este TCO a nível óptico necessitaria de ser melhorado.

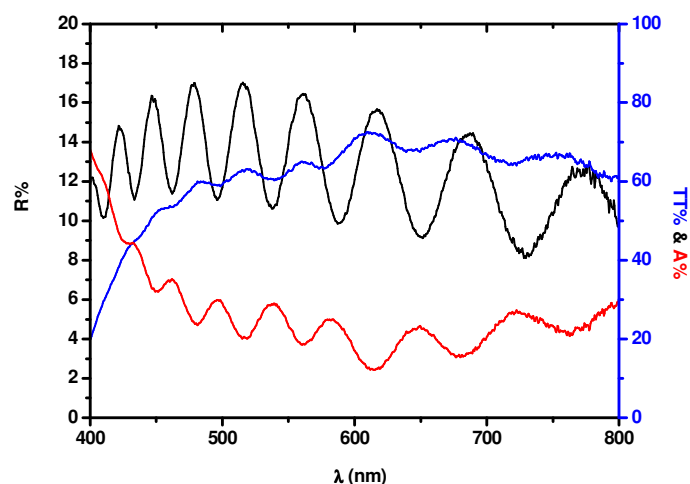


Figura 4-27 – Gráfico da transmitância e reflectância em função de  $\lambda$  para o GZO utilizado como contacto anterior

Na Figura 4-28 é uma imagem de SEM da superfície do filme onde se pode verificar que a amostra não é texturizada. Existe uma ligeira morfologia devido ao crescimento de filme cristalino, contudo o fino tamanho de grão não torna a o filme muito rugoso/texturizado.

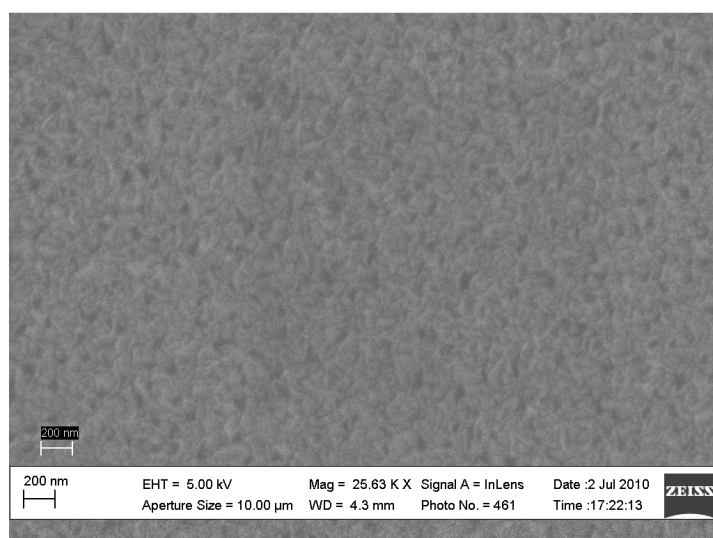


Figura 4-28 - Análise SEM da superfície do GZO de contacto anterior (ampliação de 25.000 vezes)

O valor do hiato óptico do TCO obtido é de 3,48 eV, como se mostra pelo traçado de Tauc (Figura 4-29).

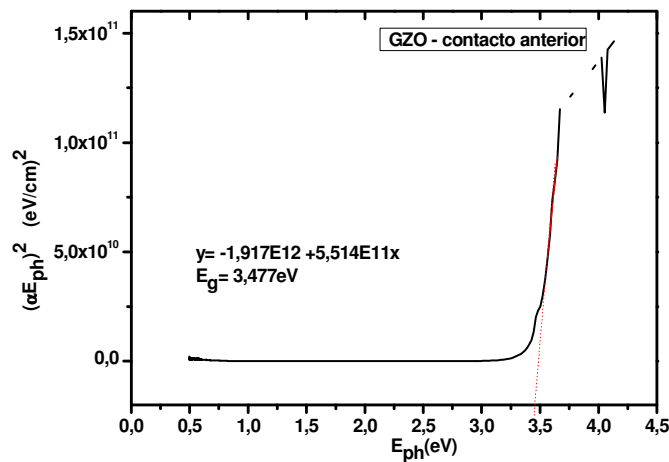


Figura 4-29 – Gráfico do cálculo do hiato óptico do GZO utilizado como contacto anterior

#### 4.4.2 TCO estrutura nip

O TCO das células de estrutura nip embora num sistema semelhante ao utilizado na situação anterior apresenta valores de resistividade superiores. A sua espessura é de 360 nm, resistência folha de 72,7  $\Omega/\square$ ,  $\rho = 2,85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu = 3,85 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,  $n = 6,31 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e um hiato óptico de 3,8 eV. Apresenta uma transmitância média de 76% no intervalo de  $\lambda$  do visível [400-800 nm], apresentando no mesmo intervalo uma reflectância média de 13% e 11% de absorvância. O filme apresenta uma superfície pouco texturizada, tal como evidencia a imagem de SEM (Figura 4-30).

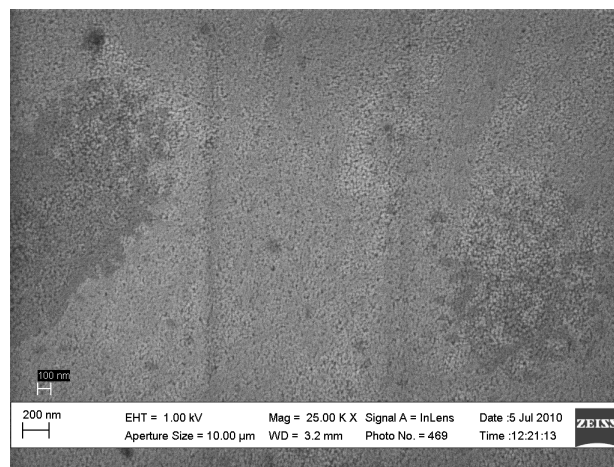


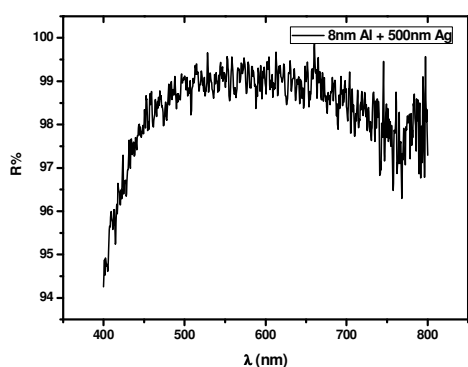
Figura 4-30 - Análise SEM da superfície do GZO de contacto posterior (ampliação de 25.000 vezes)

#### 4.4.3 Contactos metálicos

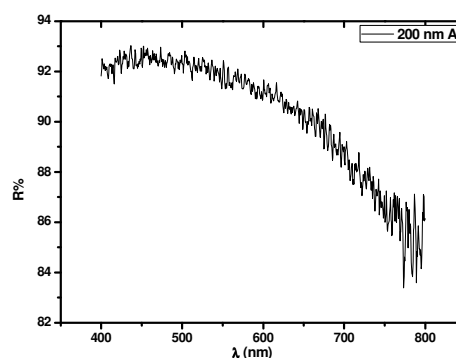
Foram estudados diversos materiais como possível contacto das células solares. Metais com elevada reflectividade foram a escolha primordial e tendo este ponto em consideração, fez-se um estudo do valor de reflectividade de Al, Cr, Ag e de multi-camada Al-Ag.

A junção Al-Ag, 8 e 500 nm respectivamente, apresentam uma reflectância média de 98%; o elevado valor de R% torna esta multi-camada uma solução interessante uma vez que incrementa o potencial de reencaminhamento da radiação novamente para o interior da célula, o que de alguma forma pode melhorar a sua eficiência.

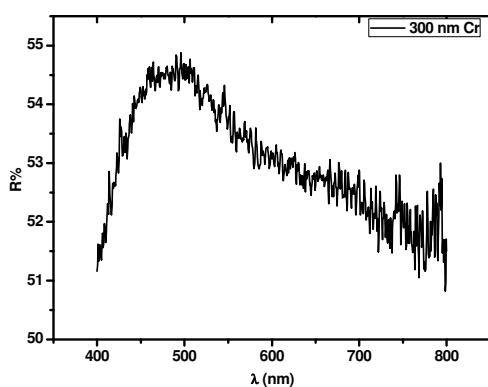
Por seu lado uma camada simples de Ag apresenta R% muito elevadas, superiores à multi-camada experimentada, para uma camada de 150 nm de Ag a R% média é de 99,7%.



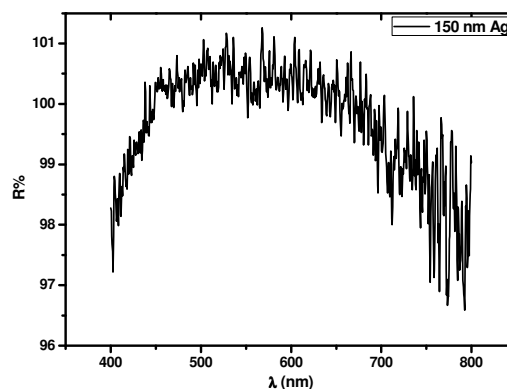
a)



b)



c)



d)

Figura 4-31 – Reflectância dos contactos metálicos, a) multi-camada Al-Ag, b) camada de 200 nm de Al, c) camada de 300 nm de Cr, d) camada de 150 nm de Ag

A camada de Al por sua vez apresenta um valor de R% média de 90%, o que também se revela uma boa opção para contactos posteriores.

O Cr (depositado a 200°C) é um material amplamente utilizado como contacto em células solares (estrutura nip) devido à sua baixa resistividade e estabilidade depois de depositado. Contudo a reflectância deste metal é muito inferior aos metais já apresentados, a sua R% média é 53% para o intervalo [400 -800]nm.

## 4.5 Heterojunções

Este estudo teve como principal objectivo desenvolver óxidos semicondutores que possam ser utilizados em heterojunções com Si (cristalino, nanocristalino ou amorfo).

Com base em estudos prévios realizados no CEMOP pretendeu-se evoluir para junções do tipo p-ox/i-Si/n-ox (ox significa óxido semicondutor e n- ou p-, respectivamente tipo n e tipo p). Embora no grupo de investigação em que este trabalho se inseriu existam trabalhos em curso referentes ao estudo de óxidos semicondutores tipo-n e tipo-p, optou-se por realizar uma outra aproximação à obtenção de óxidos semicondutores dopados. Dopagem de ZnO com elementos metálicos através da deposição de multicamada (neste caso apenas duas camadas). Existem poucos trabalhos publicados nesta área e todos recentes (Tabela 1-1 da Secção 1.4.1) pelo que existia campo para inovação. No ponto que se segue apresenta-se o estudo efectuado.

### 4.5.1 Estudo dos óxidos

#### 4.5.1.1 Efeito da espessura do metal e ZnO

O óxido semicondutor escolhido para este estudo exploratório foi o ZnO, antes de iniciar procedeu-se à sua caracterização.

A Tabela 4-11 sumariza o trabalho realizado que consistiu em estudar as características do ZnO depositado sobre uma camada muito fina metálica. Os metais utilizados foram o Ni, o Sn e o Cu tendo-se seleccionado duas espessuras diferentes para a camada metálica, 5nm e 10nm e para a camada de ZnO, 50 e 100nm.

**Tabela 4-11 – Características eléctrica do ZnO depositado sobre uma fina camada metálica.**

Amostra		Resistividade	Mobilidade	Concentração	Espessura	
		$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Metal (nm)	ZnO (nm)
HJ2	Ni+ZnO	$7,96 \times 10^{-3}$	118	$-6,62 \times 10^{18}$	5	50
HJ11	Ni+ZnO	$6,27 \times 10^{-5}$	124	$-8,01 \times 10^{20}$	10	50
HJ5	Ni+ZnO	$1,69 \times 10^{-2}$	75,9	$-4,87 \times 10^{18}$	5	100
HJ8	Ni+ZnO	$1,53 \times 10^{-3}$	125	$-3,27 \times 10^{19}$	10	100
HJ1	Sn+ZnO	$4,70 \times 10^{-5}$	X	X	5	50
HJ10	Sn+ZnO	$5,05 \times 10^{-5}$	0,519	$-3,97 \times 10^{18}$	10	50
HJ3	Cu+ZnO	$2,15 \times 10^{-2}$	0,403	$-7,21 \times 10^{20}$	5	50
HJ12	Cu+ZnO	$2,4 \times 10^{-5}$	8,91	$-2,92 \times 10^{22}$	10	50
HJ9	Cu+ZnO	$2,35 \times 10^{-3}$	0,592	$-4,48 \times 10^{21}$	5	100

As características eléctricas das camadas individuais ZnO, Ni, Cu e Sn em camadas individuais estão indicadas na Tabela 4-12.

**Tabela 4-12 - Estudo das camadas individuais de metal e óxido para diferentes espessuras**

Amostra	Resistividade	Mobilidade	Concentração	Espessura	
	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	nm	nm
ZnO	$2,5 \times 10^{10}$	X	X	-	50
ZnO	$1,56 \times 10^9$	X	X	-	100
Ni	$2,86 \times 10^{-4}$	65,3	$-3,35 \times 10^{20}$	5	-
Ni	$3,22 \times 10^{-5}$	246	$-7,88 \times 10^{20}$	10	-
Sn	X	X	X	5	-
Sn	X	X	X	10	-
Cu	$8,16 \times 10^{-6}$	2,85	$-2,69 \times 10^{23}$	5	-
Cu	$4,59 \times 10^{-6}$	8,49	$-1,60 \times 10^{23}$	10	-

Comparando os resultados da Tabela 4-11 e Tabela 4-12 é possível verificar que as finas camadas de metal têm um efeito de dopagem do ZnO. Tal pode-se constatar através pela diminuição da resistividade do ZnO. No caso do Ni a mobilidade do conjunto Ni/ZnO é superior à mobilidade do metal individual especialmente quando a camada de Ni é mais fina, 5nm. Efectivamente a mobilidade obtida no ZnO quando

depositado sobre uma camada de Ni é bastante elevada, superior a  $70\text{cm}^2/\text{Vs}$ . A concentração e resistividade são função da relação de espessuras do Ni e ZnO.

De forma geral a deposição de uma camada de ZnO sobre uma fina camada de metal faz com que o valor da sua  $\rho$  decresça, ocorrendo também alterações a nível dos portadores. É possível que comportamento se deva à difusão ou recombinação superficial de átomos do filme metálico com o óxido durante a deposição de ZnO tendo um efeito de dopagem no ZnO.

A deposição de ZnO sobre finas camadas metálicas tem também alterações a nível das propriedades ópticas dos filmes de ZnO. Figura 4-32 a) e b) mostra o espectro de transmitância e reflectância dos diferentes filmes, camadas individuais dos metais (cuja espessura é cerca de 5nm), do ZnO (50nm) e das camadas Sn/ZnO, Ni/ZnO e Cu/ZnO (5nm/50nm em todos os casos).

A variação espectral do coeficiente de absorção está representada na Figura 4-32 c). De realçar o elevado coeficiente de absorção das camadas Sn/ZnO, Cu/ZnO e Ni/ZnO.

Os filmes de ZnO e Sn em camada isolada apresentam uma transmitância bastante elevada, no entanto quando sobrepostas verifica-se um decréscimo muito significativo da transmitância e aumento da reflectância. Na região do visível no entanto a absorção da radiação é da ordem dos 50%. No caso do Cu a transmitância é baixa na região do visível com valores entre os 50 e 60%, quando em multicamada Cu/ZnO os valores de T aumentam ligeiramente. Porém a reflectância tem uma diminuição muito significativa sobretudo para comprimentos de onda acima de 600nm, passando de 60% para 20%. No caso do Ni quando em camada individual a transmitância entre 400 e 2000nm situa-se em cerca de 65%. Quando em dupla camada Ni/ZnO a transmitância diminui para valores da ordem dos 40% enquanto que a reflectância se mantém em valores da ordem dos 10% na região do visível. A Figura 4-32 c) mostra o coeficiente de absorção das diferentes duplas camadas produzidas observando-se que se situa em valores da ordem de  $10^5\text{ cm}^{-1}$ .

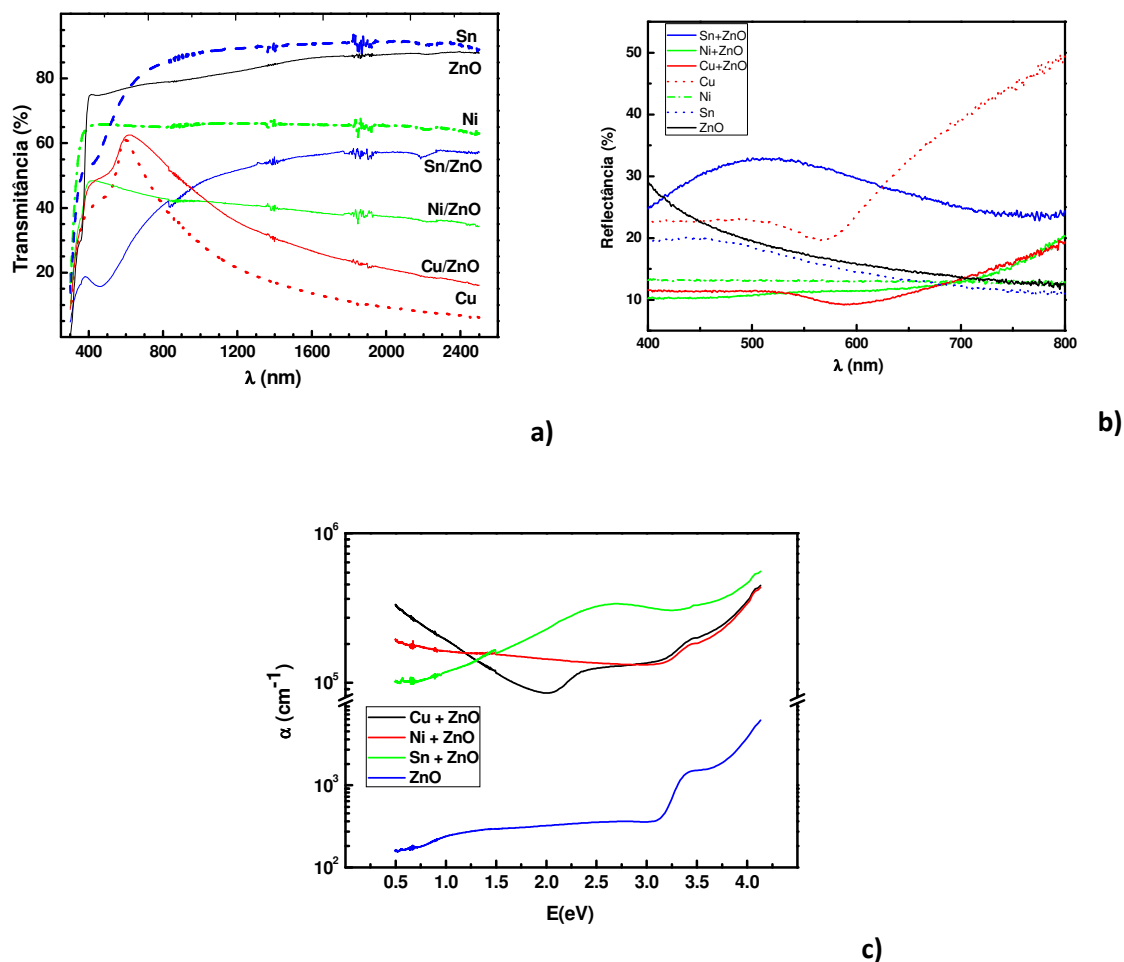
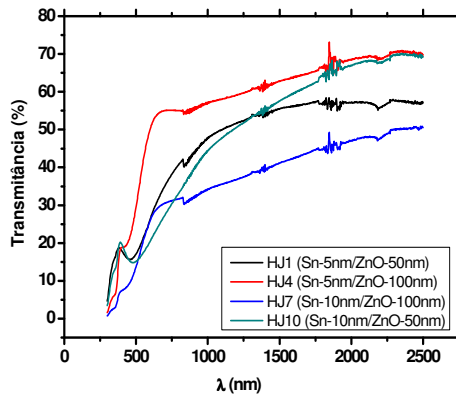


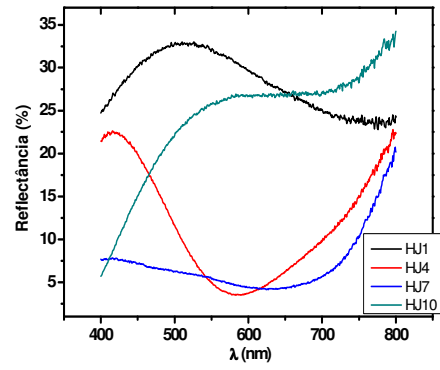
Figura 4-32 – Propriedades ópticas das multi-camadas 5nm metal e 50 nm óxido; a) Transmitância, b) Reflectância, c) Coeficiente de absorção

Nos gráficos apresentados na Figura 4-33 a) e b) está apresentado um estudo do efeito da espessura das camadas Sn/ZnO na transmitância e reflectância, respectivamente. As figuras c) e d) são referentes às camadas Ni/ZnO e as figuras e) e f) às de Cu/ZnO. As amostras que têm menor reflectância são as que possuem uma maior espessura de ZnO.

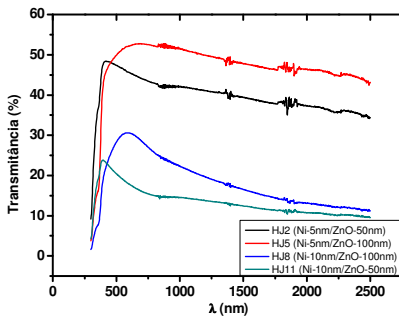




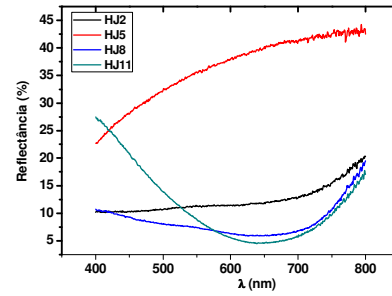
a)



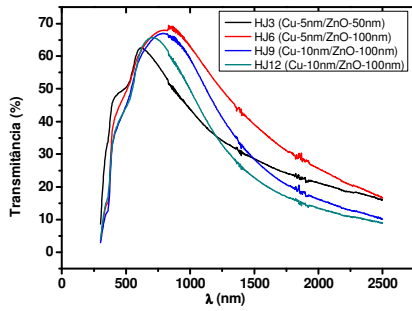
b)



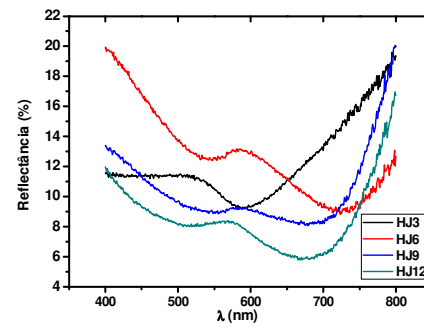
c)



d)



e)



f)

Figura 4-33 – Transmittâncias e Reflectâncias das junções metal-óxido; a) transmittância da série de Sn, b) reflectância da série de Sn, c) transmittância da série de Ni, d) reflectância da série de Ni, e) transmittância da série de Cu, f) reflectância da série de Cu

#### 4.5.1.2 Efeito do recozimento

##### ■ Sn&ZnO – HJ1

A estrutura HJ1 produzida consiste na deposição de uma fina camada de metal por canhão de electrões sendo depois no seu topo depositada uma camada de ZnO. Diversas espessuras foram testadas (Tabela 4-11 e Figura 4-33 a) e b)) tendo sido escolhida a proporção 1:10 de metal:óxido.

As amostras produzidas foram sujeitas a um recozimento à pressão atmosférica a 200°C de forma a verificar se ocorria alguma modificação estrutural que tivesse impacto nas propriedades eléctricas e/ou ópticas das amostras.

A designação adoptada para mais fácil identificação das amostras é HJ1 para as amostras tal qual depositadas e HJ1-NR para as amostras recozidas.

A Figura 4-34 mostra a influência do recozimento no espectro de transmitância e reflectância.

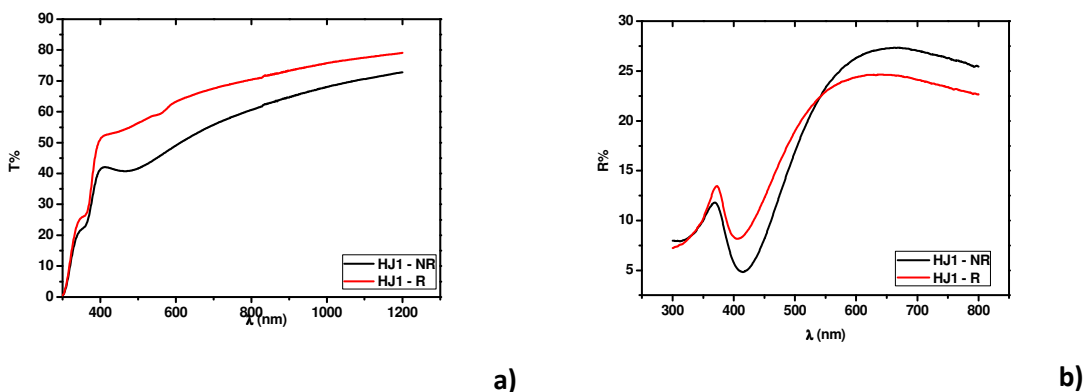


Figura 4-34 - Gráfico da transmitância (a) e reflectância (b) em função de  $\lambda$  para as heterojunções HJ1 não recozida NR e recozida R.

Os resultados mostram que com o recozimento existe uma melhoria no valor da transmitância e a reflectância tem apenas uma pequena variação.

Em termos de hiato óptico não existe qualquer alteração, o que significa que a estrutura do material não apresenta uma alteração significativa, existindo sim possivelmente uma maior difusão dos átomos de Sn para o ZnO. A Figura 4-35, mostra a variação de  $(\alpha E)^2$  em função de E para a determinação do hiato óptico.

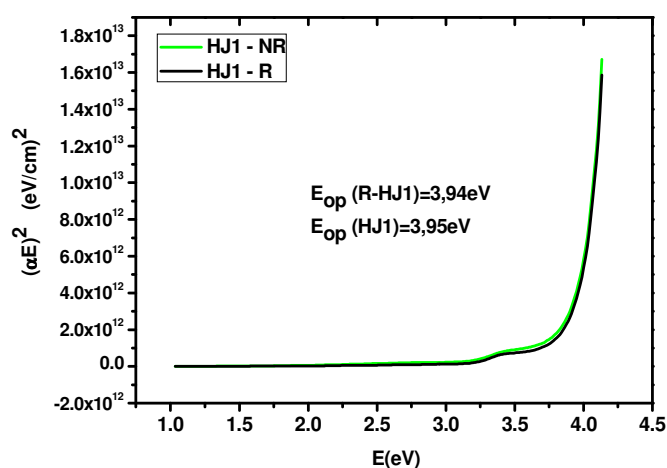


Figura 4-35 – Gráfico do cálculo do hiato óptico da heterojunção HJ1

As medições de efeito de Hall à temperatura ambiente estão apresentadas nas Tabela 4-13 e Tabela 4-14 obtidas à temperatura ambiente. Em ambas amostras a resistência folha e a resistividade é muito elevada, sendo os valores de mobilidade dos portadores baixa. Talvez por esse motivo as medidas efectuadas têm uma variação elevada, devido aos limites do sistema. De qualquer modo, após recozimento o sinal dos portadores é consistente e positivo, portanto típico de semiconductor tipo-p.

Tabela 4-13 – Efeito de Hall na amostra não recozida

HJ1 - NR (vidro Marienfeld)				
#	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	$n$ ( $cm^{-3}$ )
1	3,33E+06	20	6,08	$5,13 \times 10^{16}$
2	1,27E+07	72,3	8,07	$-1,07 \times 10^{16}$

Tabela 4-14 – Efeito de Hall na amostra recozida

HJ1 - R (vidro Marienfeld)				
#	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	$n$ ( $cm^{-3}$ )
1	9,30E+07	558	2,69	$5,41 \times 10^{15}$
2	7,16E+07	430	3,38	$4,29 \times 10^{15}$

Para perceber se ocorria alguma alteração de comportamento com a T efectuou-se a medição das amostras em vácuo a diferentes temperaturas estabilizadas.

A variação da mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura está representada nas Figura 4-36 e Figura 4-37.

Na amostra não recozida, HJ1-NR, existe uma grande variação dos valores com a temperatura. Na gama de 57°C a 97°C a mobilidade diminui e a concentração de portadores sendo o sinal positivo, ou seja portadores tipo-p. Para temperaturas

superiores e inferiores o sinal dos portadores volta a ser negativo, tipo-n, diminui a concentração de portadores e aumenta a mobilidade (Figura 4-36).

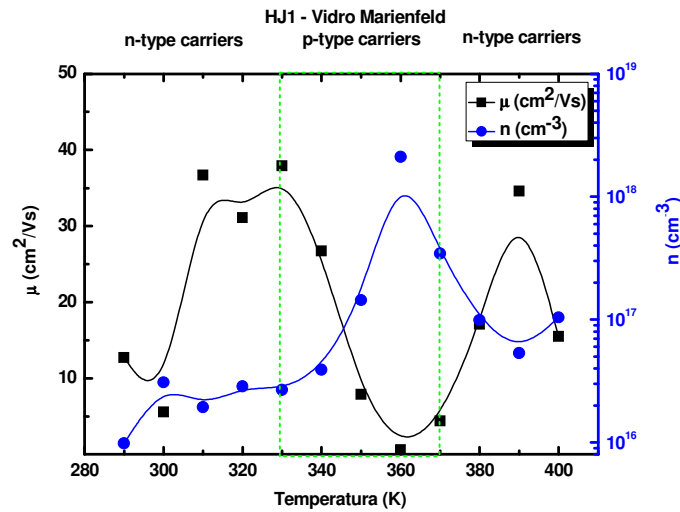


Figura 4-36 – Variação da mobilidade e concentração de portadores em função de T para a amostra HJ1 não recozida

Nas amostras recozidas HJ1–R o tipo de portadores maioritários é para todas as temperaturas buracos, consistente com um semiconductor tipo-p. A variação observada para a mobilidade e concentração de portadores com a temperatura é inconsistente, aumentando e diminuindo à medida que T aumenta, durante toda a experiência os portadores maioritários que se verificaram foram buracos;  $\mu$  altera-se com a T, para valores de T elevados a mobilidade é muito elevada o que não é típico num semiconductor tipo-p. Tal deve estar relacionado com instabilidades criadas na mobilidade e concentração de impurezas com a temperatura. Este tipo de comportamento foi também apresentado por outros autores. Yanxia Liu, num estudo recente (2010) verificou uma conversão de portadores do tipo-p (a 100°C) para tipo-n (a 150°C), que atribuiu a diferentes mecanismos de condução dominantes consoante a temperatura, por interstícios de oxigénio, anti-sítios de oxigénio ou lacunas de Zn.[49]

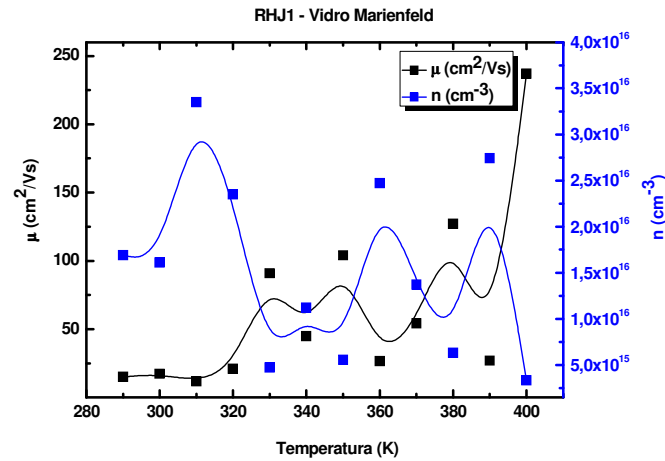
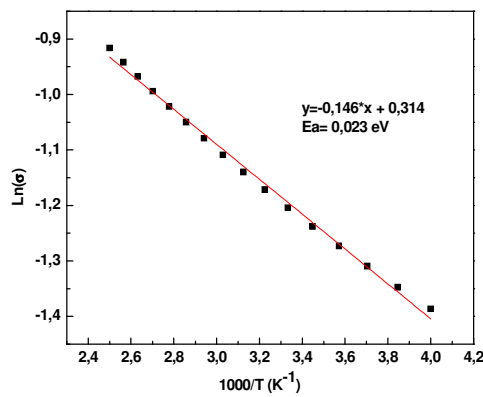
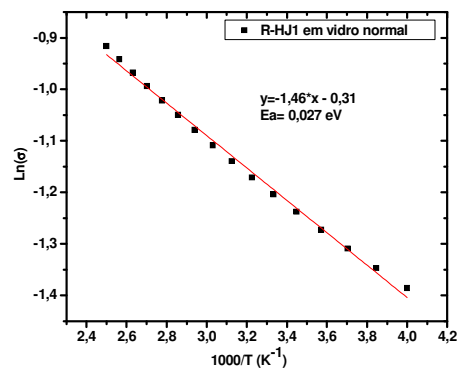


Figura 4-37 - Variação da mobilidade e concentração de portadores em função de T para a amostra HJ1 recozida

Apesar dos resultados da mobilidade e concentração terem uma variação aleatória com a temperatura, a variação da condutividade (calculada no sistema de condutividade no escuro) apresenta uma variação linear típica de um semiconductor dopado com energia de activação de 0,104 e 0,314 eV para o caso não recozido e recozido, respectivamente.



a)



b)

Figura 4-38 – Variação da condutividade em função de T para a amostra HJ1 em vidro normal a) não recozida, b) recozida

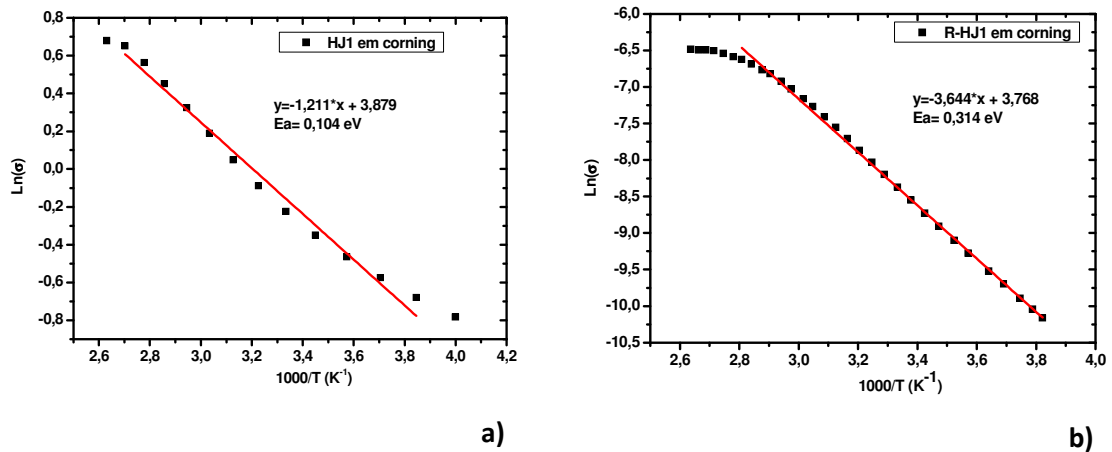


Figura 4-39 – Gráfico da condutividade no escuro em função de T e cálculo da Ea da amostra HJ1 em vidro corning, a) não recozida, b) recozida

As amostras HJ1 foram depositadas em vidro normal e vidro corning, vidro isento de iões alcalinos. De referir que após recozimento o comportamento das estruturas Sn/ZnO depositadas neste vidro é bastante díspar. A **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** compara os valores de resistividade à temperatura ambiente e energia de activação das amostras não recozidas e recozidas.

Tabela 4-15 – Resumo da Ea e  $\sigma$  da HJ1 (NR e R)

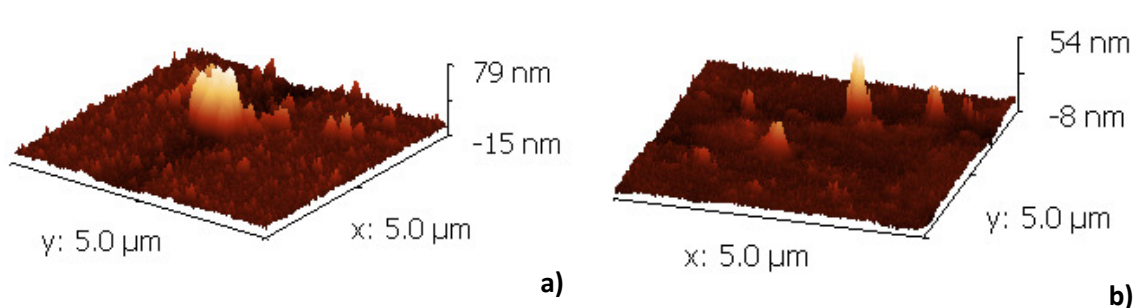
Efeito do substrato				
	HJ1-NR		HJ1-R	
	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_d$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_d$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
<b>Vidro normal</b>	0,023	0,26	0,027	0,26
<b>Vidro corning</b>	0,104	0,87194	0,314	$2,43463 \times 10^{-4}$

A HJ1 (R e NR em vidro corning) apresenta Ea baixas, 0,104 e 0,314 eV para o caso não recozido e recozido respectivamente, o que significa que possivelmente a junção se trate de facto de uma junção dopada (ou camada dopada). Ainda apresenta valores de  $\sigma_{\text{amb}}$  interessantes, HJ1-NR possui  $0,87194$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> e HJ1-R  $2,43463 \times 10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

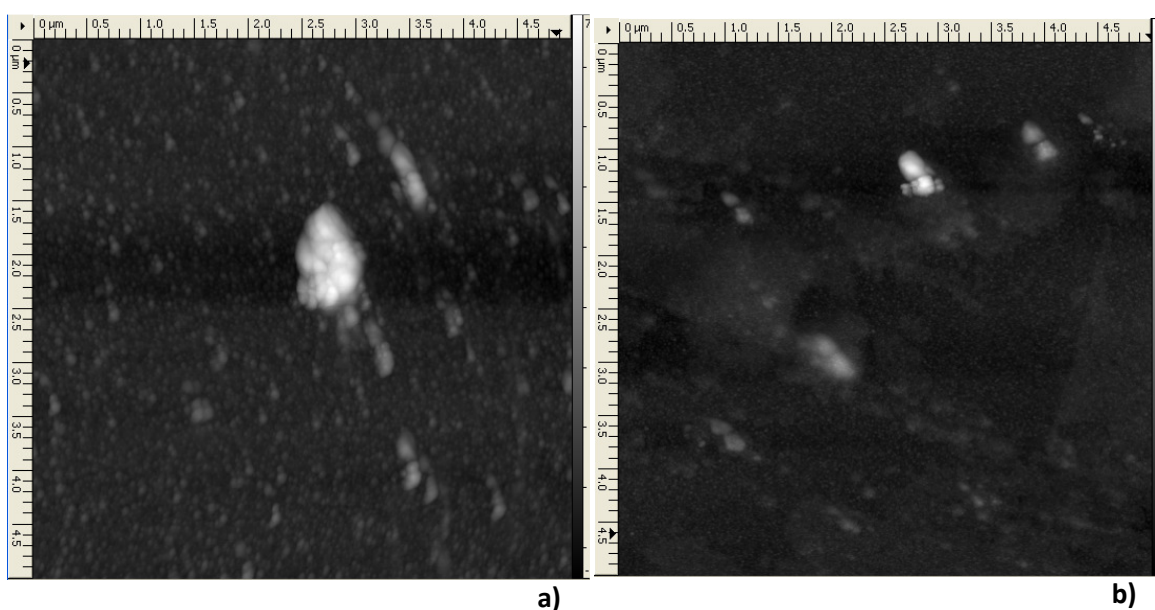
Deste estudo concluiu-se que no recozimento nas amostras depositadas sobre vidro normal a resistividade diminui significativamente mas se o vidro for corning a condutividade diminui drasticamente ( $2,43 \times 10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>). Tal deverá estar relacionado

com a migração de iões do vidro para o filme funcionando como um dopante que será relativamente instável com a temperatura. Talvez este facto explique a instabilidade observada na concentração de portadores majoritários e também na mobilidade obtida nas medidas de efeito de Hall com a temperatura. A dopagem do ZnO com iões de sódio foi estudada por vários autores destacando-se estudos mais recentes como por exemplo S. S. Lin em que se refere aos mecanismos de dopagem do Na em filmes de ZnO e apresenta uma transição de carácter tipo-n para tipo-p a 550°C. [50]

A morfologia das amostras produzidas através da técnica de AFM. Na Figura 4-40 a) e b) estão apresentadas as topografias 3D e na Figura 4-41 a) e b) estão apresentadas as imagens de traçado de fase da amostra não recozida e recozida respectivamente.



**Figura 4-40 – Imagem 3D da superfície da amostra HJ1 obtidas por AFM (varrimento de 5  $\mu\text{m}$ ), a) não recozida, b) recozida**



**Figura 4-41 – Imagens do traçado de fase da amostra HJ1 obtidas por AFM, a) não recozida, b) recozida**

A HJ1-NR apresenta uma rugosidade média de 8,26 nm sendo a variação pico-vale de 94 nm, após recozimento a rugosidade é atenuada passando para 3,32 nm e a distância pico-vale 61,27 nm. As imagens revelam existir uma estrutura formada por nanopartículas que se supõe serem cristalinas. As imagens da variação da fase (Figura 4-41) evidenciam zonas cuja composição é diferente, apresentando a imagem uma tonalidade mais clara. Tal é devido a uma zona cuja impedância do material é diferente, o que normalmente está associado a material distinto.

Esta suposição é reforçada com as imagens obtidas por SEM (Figura 4-42 e Figura 4-43), onde é possível observar a existência de uma superfície composta por nanopartículas com diâmetro médio de 40nm.

Na situação da HJ1 não recozida é possível ver umas estruturas dispersas no filme, que possivelmente serão causadas pelo filme de Sn depositado, sendo estas estruturas responsáveis pela rugosidade verificada por AFM, após o recozimento estas estruturas não se observam sendo a rugosidade do mesmo atenuada dando lugar a um filme com o aspecto apresentado na Figura 4-43.

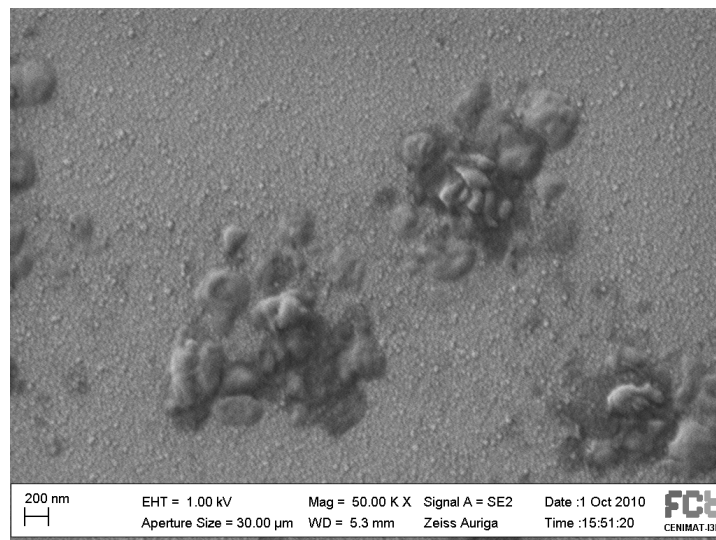


Figura 4-42 – Análise SEM da superfície da HJ1 (não recozida) (ampliação de 50.000 vezes)



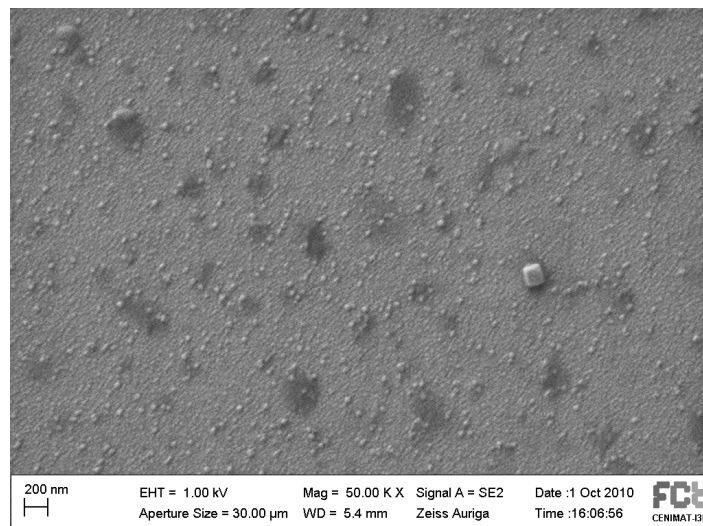


Figura 4-43 - Análise SEM da superfície da HJ1 (recozida) (ampliação de 50.000 vezes)

Para analisar a estrutura dos filmes de Sn/ZnO foram efectuadas ensaios de DRX nas amostras sem e com recozimento. Na Figura 4-44 estão apresentados os difractogramas da HJ1 obtidos com o feixe rasante. Observa-se a existência de um pico bastante proeminente a  $34,13(2\theta)$  associado ao plano (002) do ZnO. O plano (001) do  $\text{SnO}_2$  coincide parcialmente com esse pico ( $34,13(2\theta)$ ). Nas amostras recozidas não parece existir alteração significativa do espectro.

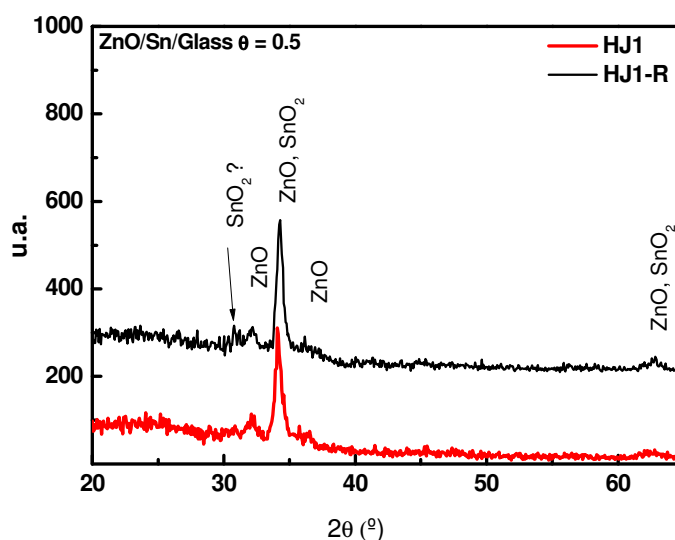


Figura 4-44 – Difractogramas das amostras HJ1 e HJ1-R

Tabela 4-16 – Picos e respectivos planos dos difractogramas da HJ1

HJ1				HJ1-R			
ZnO		SnO <sub>2</sub>		ZnO		SnO <sub>2</sub>	
2 $\theta$	hkl	2 $\theta$	hkl	2 $\theta$	hkl	2 $\theta$	hkl
32,1	(010)	34,1	(011)	32,2	(010)	30,8	(111)
34,1	(002)	62,4	(130)	34,2	(002)	36,2	(002)
35,7	(011)			36,2	(011)	61,8	(113)
62,8	(013)			62,7	(013)		

### ■ Ni&ZnO – HJ2

As amostras Ni/ZnO (HJ2) não recozidas (NR) e recozidas (R) apresentam uma transmitância média muito próxima dos 50% na região do visível (Figura 4-45 a)). Relativamente à reflectância o gráfico da Figura 4-45 b) mostra que a amostra não recozida tem uma reflectância inferior a 10% na região dos 500 aos 800nm enquanto que na mesma região a amostra recozida tem uma reflectância superior a 15%.

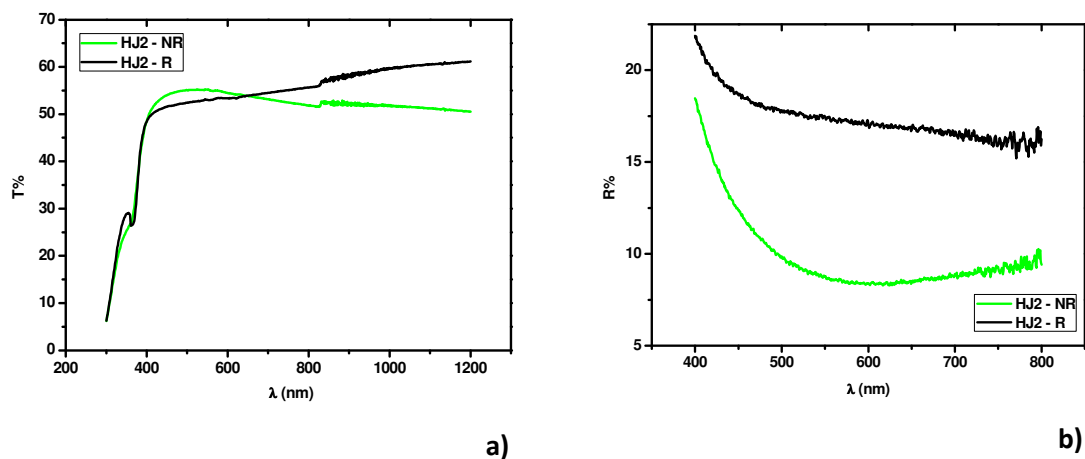


Figura 4-45 – Gráfico da transmitância (a) e reflectância (b) em função de  $\lambda$  para as heterojunções HJ2

A inserção de Ni altera o  $E_{op}$  que havia sido determinada para o ZnO, enquanto no caso das HJ1 havia uma manutenção de valor de hiato energético, aqui verifica-se a situação contrária.

Similarmente com o que se verificou com a amostra HJ1 também esta nesta estrutura o valor do hiato não tem alteração significativa com o recozimento (Figura 4-46).

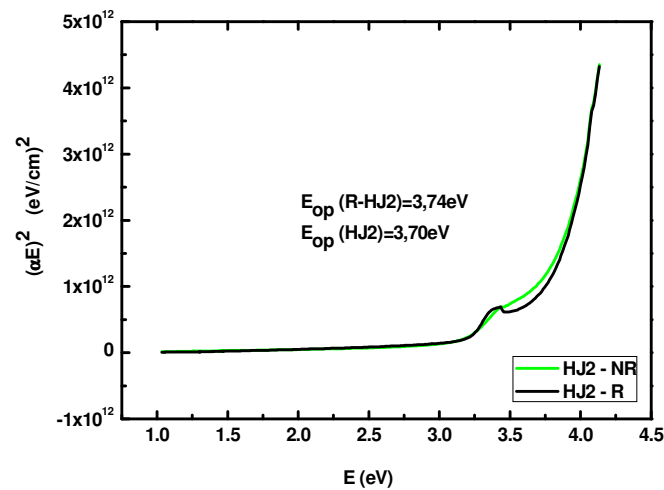


Figura 4-46 - Gráfico do cálculo do hiato óptico da heterojunção HJ2.

Na Tabela 4-17 estão apresentados os resultados obtidos por efeito de Hall à temperatura ambiente. Os valores apresentados apenas se referem à amostra HJ2-NR dado que após o recozimento o aumento de resistividade é muito elevado não sendo por isso possível efectuar medições.

HJ2-NR apresenta valores de  $R_s$  na ordem das centenas, o que pode ser coincidente com alguns TCOs, e simultaneamente elevadas mobilidades de portadores (média 237  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ), sendo o transporte de carga maioritariamente devido a electrões.

Tabela 4-17 – Efeito de Hall na amostra HJ2 não recozida

HJ2 - normal temperatura ambiente (vidro Corning)				
Medição	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.\text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
1	127	6,97E-4	235	$-3,81 \times 10^{19}$
2	117	6,45E-4	246	$-3,94 \times 10^{19}$

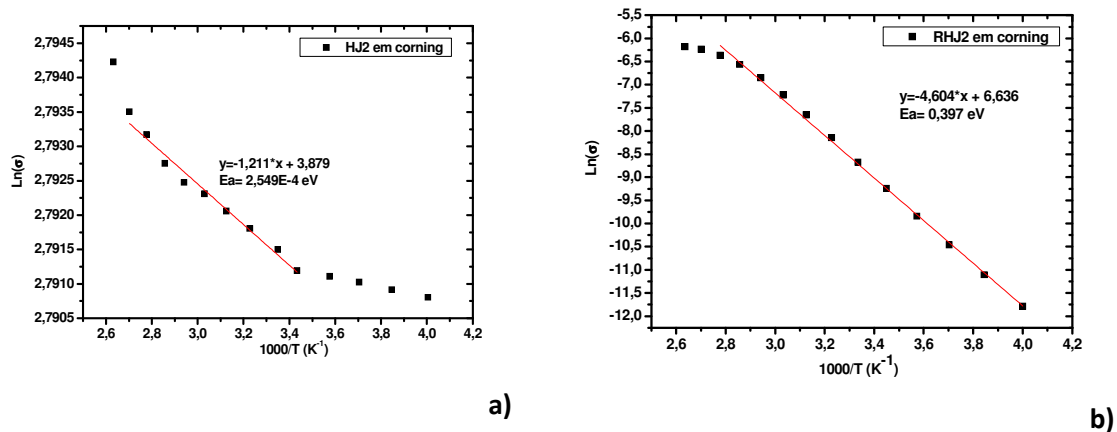


Figura 4-47 - Gráfico da condutividade no escuro em função de  $T$  e cálculo da  $E_a$  da amostra HJ2, a) não recozida, b) recozida

Tal como as junções HJ1 também nas estruturas Ni/ZnO após recozimento as características eléctricas das amostra são substancialmente afectadas. A energia de activação da HJ2-NR é  $2,5 \times 10^{-4}$  eV, ou seja muito pouco activada, com uma condutividade de  $16,31 (\Omega\text{cm})^{-1}$ , comportamento de semiconductor degenerado tal como os TCOs, enquanto que após recozimento a energia de activação aumenta para 0,397 eV e condutividade passa para  $1,78 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ , comportamento de semiconductor dopado atendendo ao elevado hiato óptico, 3,7eV.

Nas Figura 4-48 e Figura 4-49 encontram-se apresentadas as imagens de AFM das amostras não recozidas e recozidas, respectivamente. Observam-se diferenças morfológicas significativas. A morfologia das amostras não recozidas é bastante irregular existindo zonas com grandes aglomerados de grãos (rugosidade média 5,89 nm, distância pico-vale=63,87). Após o recozimento observa-se uma estrutura pouco rugosa (rugosidade média 0,97 nm, distância pico-vale=14,43 nm) com grão aparentemente fino e uniforme.

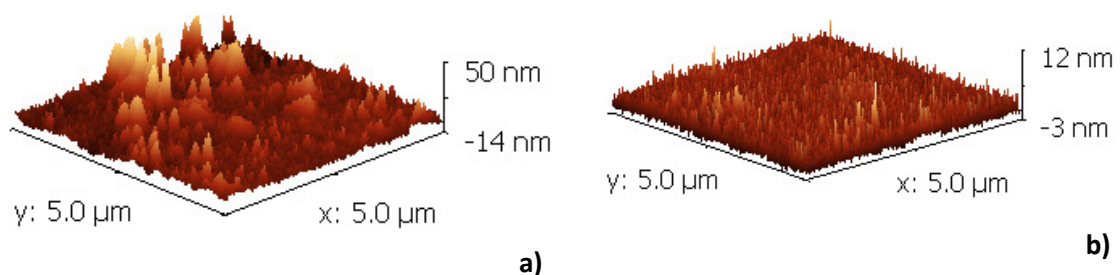


Figura 4-48 – Imagem 3D da superfície da amostra HJ2 obtidas por AFM (varrimento de  $5 \mu\text{m}$ ), a) não recozida, b) recozida

As diferenças de tamanho de grão e estrutura são perceptíveis na Figura 4-49, onde também é possível verificar a existência de fases mais densas (zonas mais claras).

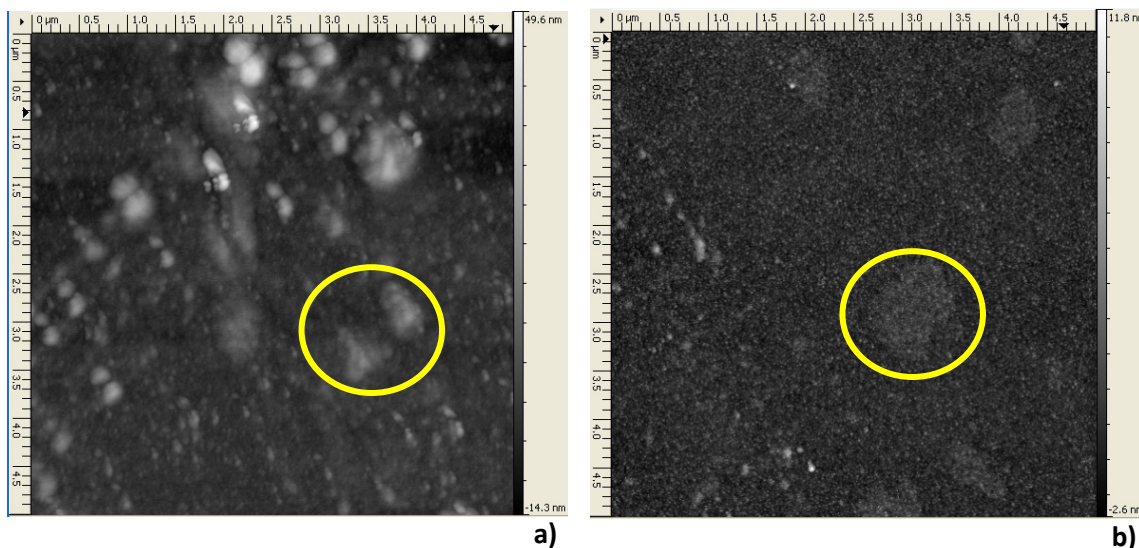


Figura 4-49 - Imagens do traçado de fase da amostra HJ2 obtidas por AFM, a) não recozida, b) recozida

Para completar o estudo da morfologia da superfície efectuou-se análise por SEM da amostra HJ2 não recozida e recozida (Figura 4-50 e Figura 4-51). Na Figura 4-50 observa-se uma superfície regular e bastante homogênea sendo este aspecto alterado após recozimento ocorrendo, à semelhança da junção Sn/ZnO, a coalescência de alguns grãos de ZnO, este facto foi verificado por DRX onde no difractograma da amostra recozida o pico do ZnO apresenta um pico mais intenso que corresponde a um aumento de cristalinidade.

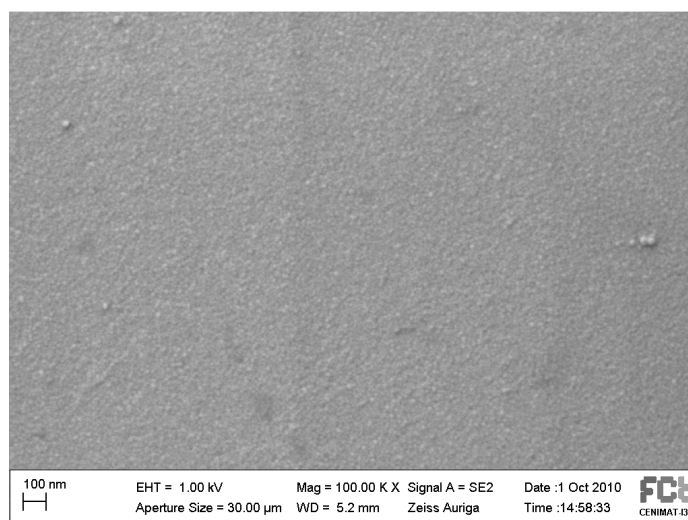


Figura 4-50 - Análise SEM da superfície da HJ2 (não recozida) (ampliação de 100.000 vezes)

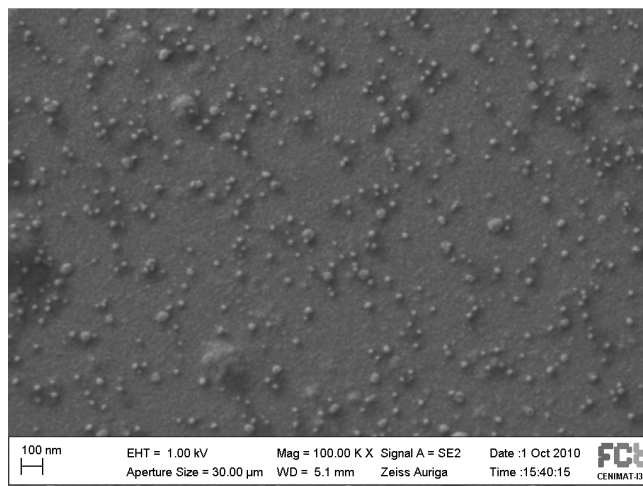


Figura 4-51 - Análise SEM da superfície da HJ2 (recozida) (ampliação de 100.000 vezes)

A estrutura das amostras obtida através dos ensaios de DRX, está representada na Figura 4-52 através dos difractogramas. Os resultados mostram a existência dos picos típicos do ZnO em que o pico mais intenso corresponde à difracção dos planos (002) e o segundo pico à difracção dos planos (013). Após recozimento verifica-se um aumento na intensidade do pico (002) juntamente com uma diminuição significativa da largura do mesmo, revelando uma maior cristalinidade dos filmes. A presença de Ni não é notória nos difractogramas, a razão pode dever-se à pequena quantidade de Ni que é depositada comparativamente com o ZnO e por esse motivo não ser detectado e/ou não formar qualquer fase com o ZnO.

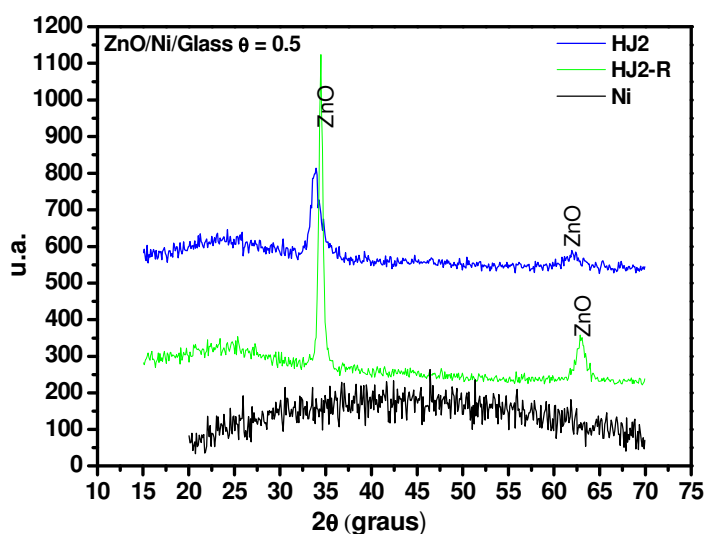


Figura 4-52 – Difractogramas das amostras HJ2 e HJ2-NR  
Tabela 4-18 - Picos e respectivos planos dos difractogramas da HJ2

HJ2		HJ2-R	
ZnO		ZnO	
2 $\theta$	hkl	2 $\theta$	hkl
33,9	(002)	34,4	(002)
62,0	(013)	62,9	(013)
65,4	(112)		

#### 4.5.2 Junção (metal/óxido)/Si

O objectivo inicial do estudo das junções de metal/óxido era a sua implementação em dispositivos PV.

Assim, procedeu-se a uma experiência para perceber o comportamento destes óxidos com Si cristalino que é um material sobejamente conhecido. Desta forma admitindo que HJ1 se trata de facto de um óxido com carácter tipo-p e HJ2 com carácter tipo-n criou-se um pequeno dispositivo para testar o comportamento destes óxidos com c-Si.

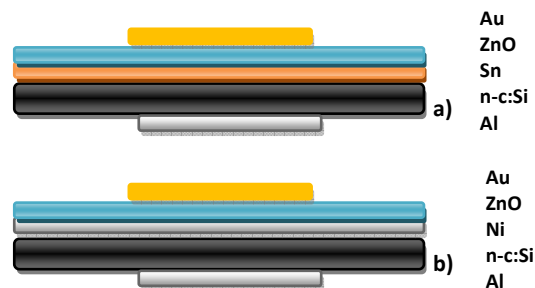


Figura 4-53 – Estruturas produzidas para caracterização de HJ1 (a) e HJ2 (b) em dispositivos

Para testar o funcionamento do dispositivo produzido procedeu-se a medição da sua característica corrente-tensão. As curvas obtidas estão representadas na Figura 4-54 e Figura 4-55.

Ambos os dispositivos apresentam uma curva característica de díodo e um carácter rectificador o que revela a existência de junção entre o óxido depositado e o Si.

A curva de HJ1 apresenta uma rectificação de três ordens de grandeza enquanto que em HJ2 só se verifica uma variação de duas ordens, o que revela um potencial maior para a HJ1.

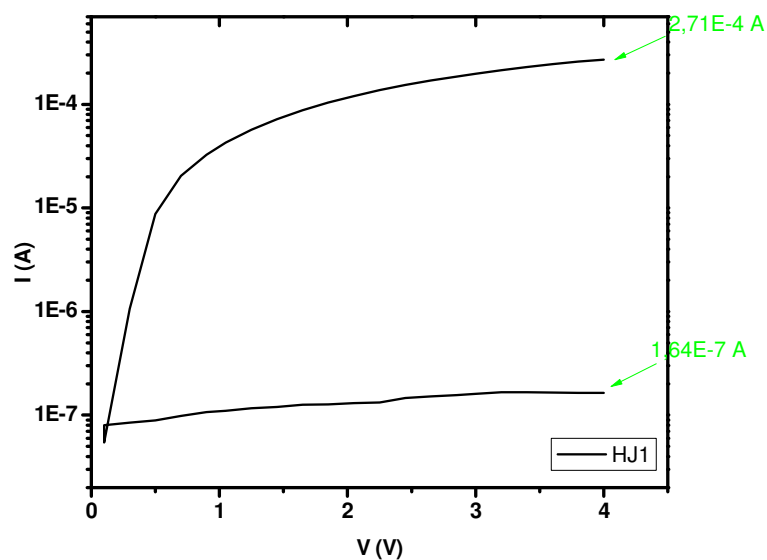


Figura 4-54 - Curva IV da HJ1 em c-Si

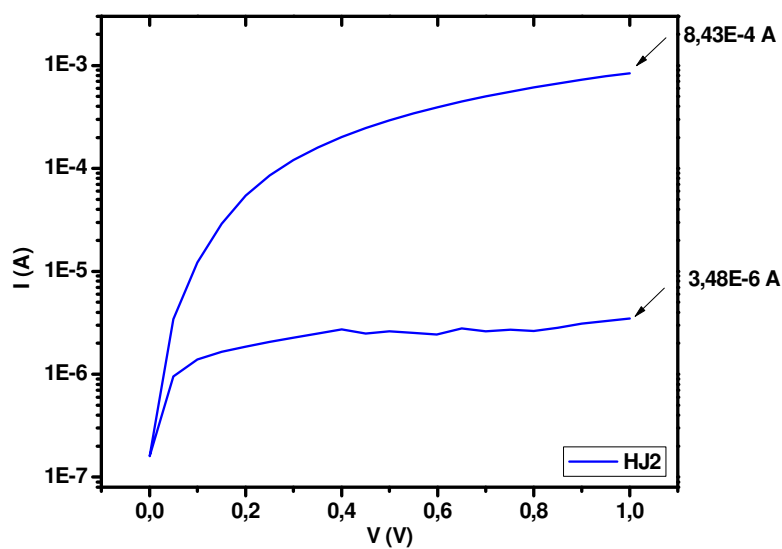


Figura 4-55 - Curva IV da HJ2 em c-Si



## 5 Conclusões finais e perspectivas futuras

A crescente necessidade de novas fontes de energia é uma preocupação da humanidade. O aproveitamento do Sol que é uma fonte inesgotável deve ser realizada de um modo mais activo num futuro próximo

Este trabalho surgiu da ideia de dotar objectos que são utilizados em geral como elementos decorativos em aplicações arquitectónicas, azulejos e telhas, com uma funcionalidade extra ou seja a produção de energia. Assim, os azulejos e telhas adquirem uma função activa no aproveitamento da energia solar, criando um valor acrescentado aos mesmos. A produção de cerâmicos ou telhas solares surge como algo inovador e um grande potencial de aplicabilidade.

A tecnologia de silício amorfo, ao longo das últimas quatro décadas, tem sido tipicamente aplicada em substrato de vidro. A ideia inicial deste trabalho de mestrado era provar a possibilidade e viabilidade de usar a mesma tecnologia em substratos comerciais cerâmicos, partindo dos conhecimentos adquiridos ao longo de mais de duas décadas no CEMOP e CENIMAT/I3N.

A tecnologia de células solares em vidro com a estrutura pin já havia sido amplamente estudada em trabalhos de mestrado e de doutoramento anteriores, contudo devido ao novo tipo de substrato surgia a necessidade de iniciar estudos na estrutura nip e simultaneamente melhorar as propriedades das camadas individuais.

A optimização das camadas individuais levou à produção de células pin de estrutura simples com uma eficiência de 4%.

Esta eficiência foi incrementada recorrendo à introdução de camadas de bloqueio entre a camada p e camada i, as camadas *buffer*, tendo-se obtido o rendimento de 4,82% com Voc de 0,86V, Jsc de 12mA/cm<sup>2</sup> e FF de 0,475. A eficiência quântica e resposta espectral são respectivamente 90% e 0,38A/W para 544 nm.

A aplicação desta célula em substratos cerâmicos foi realizada com sucesso tendo-se provado a viabilidade da tecnologia. Não só foi possível obter uma tensão razoável

com uma estrutura de célula não ideal, como também foi mostrada a viabilidade de produzir células com design o que em termos arquitectónicos é uma mais-valia.

Dos resultados obtidos é possível verificar que forma produzidas com sucesso óxidos semicondutores de elevada condutividade e mobilidade, tipo-p e tipo-n com boas características para serem aplicados heterojunções. A junções Sn/ZnO não recozidas apresentam condutividades na ordem de  $0,87 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $E_a$  de 0,104 eV e a sua mobilidade à temperatura ambiente é  $5,55 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Depois de recozidas as junções alteram as suas propriedades eléctricas, a energia de activação aumenta para 0,314 eV e a condutividade decresce para  $2,43 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ , aumentando a mobilidade dos portadores maioritários para  $17,3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Para o caso das junções Ni/ZnO os resultados obtidos em junções não recozidas são: condutividade de  $16,31 (\Omega\text{cm})^{-1}$  e  $E_a$  de  $2,5 \times 10^{-4}$  eV, sendo a sua  $\mu$  média de  $237 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Após recozimento a condutividade decresce para  $1,78 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$  tornando-se a junção mais activada ( $E_a=0,397$  eV).

Foi também demonstrada a realização de díodos de heterojunções Si-c/óxido semicondutor. A deposição de Sn+ZnO sobre uma bolacha tipo n de Si-c resulta numa curva típica de díodo assim como a deposição de Ni+ZnO sobre uma bolacha tipo p de Si-c, o que sugere a existência de dopagem do ZnO por parte do Sn e do Ni obtendo assim um óxido tipo p e n, respectivamente.

### **Perspectivas futuras**

A continuação deste trabalho consiste no desenvolvimento de células de estrutura nip. Esta estrutura necessita de algumas optimizações e resolução de problemas de curto-circuito porque o último contacto tem de ser um óxido transparente e condutor (TCOs). Actualmente as condições de deposição destas camadas não estão optimizadas para serem depositadas sobre semicondutores de filme fino sem causar a danificação dos mesmos. Consequentemente as células entram em curto-circuito.

Também alguns substratos cerâmicos apresentam uma elevada porosidade e rugosidade da superfície o que é problemático na produção de células de filmes fino. Será necessário encontrar uma camada de passivação para estes cerâmicos por forma a garantir uma maior uniformidade da sua superfície e tornar possível a produção dos dispositivos fotovoltaicos em grande área.

A aplicação dos óxidos semicondutores obtidos continuar agora mostram a viabilidade de aplicação em estruturas do tipo, p-ox/i-Si/n-ox, onde outro tipo de óxidos serão também aplicados e estudados. Para além disso este tipo de óxidos tem vantagens relativamente aos obtidos a partir de alvos dopados. Alguns autores já demonstraram que por exemplo em células solares poliméricas e também em OLEDs os TCOs de multicamada por exemplo ZnO/Mo/ZnO conduzem à obtenção de dispositivos mais otimizados.

## 6 Bibliografia

1. [http://www.inst.eecs.berkeley.edu/~ee130/fa07/lectures/Semiconductor\\_fundamentals\\_lec1.pdf](http://www.inst.eecs.berkeley.edu/~ee130/fa07/lectures/Semiconductor_fundamentals_lec1.pdf). [Online] [Citação: 12 de 05 de 2010.]
2. **Huff, Howard, [ed.].** *Into The Nano Era - Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS*. s.l. : Springer Series in Materials Science, 2009. ISBN 978-3-540-74558-7.
3. **Spear, W. e LeComber, P.** Substitutional doping of amorphous silicon. *Solid State Commun.* 1975, Vol. 17, pp. 1193-1196.
4. **Raniero, Leandro.** *Produção e Caracterização de Células Fotovoltaicas de Silício nano-estruturado produzido por plasma de 27,12Mhz*. Tese de Doutorado, FCT-UNL. Caparica, 2006.
5. **Ferreira, Isabel M.** *Silício Hidrogenado Amorfo e Nanocristalino produzido pela técnica de HWSA-CVD*. Tese de Doutorado, FCT-UNL. Caparica,, 2002.
6. **Gomes, Lúcia I.** *Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino*. Tese de Mestrado, FCT-UNL. Caparica, 2008.
7. **Schropp, R. E.I.** Amorphous (Protocrystalline) and Microcrystalline Thin Film Silicon Solar Cells. [ed.] T. Soga. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*. s.l. : Elsevier B.V., 2006, 5.
8. **Chittick, R.C., Alexander, J.H. e Sterling, H.F.** The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *J. Electrochemical Soc.* 1969, Vol. 116, pp. 77-81.
9. **Street, R. A.** *Hydrogenated Amorphous Silicon*. 1ª Edição. Cambridge : Cambridge University Press, 1991. Disponível para consulta online <http://books.google.pt/books?id=qll9FP1P9zQC&printsec=frontcover&dq=Hydrogenated+amorphous+silicon&cd=1#v=onepage&q&f=false>. ISBN-0521371562.
10. **Águas, H.** *Dispositivos de Estrutura Metal / Isolante / Semicondutor - MIS: Aplicação e Sensores de Posição de Silício Amorfo.*, Tese de Doutorado, FCT-UNL. Caparica, 2005.
11. **Pereira, Luís M.** *Produção e Caracterização de silício policristalino e a sua aplicação a TFTs*. Tese de Doutorado, FCT-UNL. Caparica, 2008.
12. **Roca i Cabarrocas, P., Fontcuberta i Morral, A. e Poissant, Y.** Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films. *Thin Solid Films*. 2002, Vols. 403–404, pp. 39–46.
13. **Deng, Xunming e Schiff, Eric A.** Amorphous Silicon - based Solar Cells. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. s.l. : John Wiley & Sons, 2003, pp. 505-565.
14. *Solar Cells efficiency tables (version 35)*. **Green, M., et al.** s.l. : Wiley InterScience, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 18, pp. 144-150.
15. <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2010/02/mitsubishi-sets-two-world-records-in-solar-cell-efficiency-introduces-new-inverter>. [Online] [Citação: 12 de 05 de 2010.]

16. <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/history.php>. [Online] [Citação: 01 de 05 de 2010.]
17. **Martins, R., et al.** Materiais e dispositivos fotovoltaicos. *Materiais para a Conversão e Conservação de Energia*. Caparica : s.n.
18. <http://semicon.sanyo.com/en/amorton/feature/index.php>. [Online] [Citação: 19 de 06 de 2010.]
19. [http://www.solarplus.pt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=38&Itemid=24](http://www.solarplus.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=38&Itemid=24). [Online] [Citação: 20 de 06 de 2010.]
20. **Salomoni, A., et al.** *Ceramic tiles with surface functionalized with photovoltaic cells*. WO/2008/120251 09 de 10 de 2008.
21. *Deep Integration of Photovoltaic on Porcelain Stoneware*. **Iencinellaa, Daniele, et al.** Milan, Italy : s.n., 3-7 September 2007. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference. pp. 3307-3310.
22. *Solar Cells on Porcelain Stonewares Tiles*. **Iencinellaa, Daniele, et al.** Dresden, Germany : s.n., 2006. 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference. pp. 1697-1699.
23. **Focsa, A., et al.** Heterojunction a-Si/poly-Si solar cells on mullite substrates. *Thin Solid Films*. 2008, Vol. 516, pp. 6896-6901.
24. **Eyer, A., et al.** Crystalline silicon thin-film (CSiTF) solar cells on SSP and on ceramic substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2001, Vol. 225, pp. 340-347.
25. **Slaoui, A., Pihan, E. e Focsa, A.** Thin-film silicon solar cells on mullite substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006, Vol. 90, pp. 1542-1552.
26. **van Zutphen, A., et al.** Struture of thin polycrystalline silicon films in ceramic substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2001, Vol. 223, pp. 332-340.
27. **Iencinella, D., Centurioni, E. e Busana, M. G.** Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, Vol. 93, pp. 206-210.
28. **Izaki, M., et al.** Electrochemically constructed p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*. 2007, Vol. 40, pp. 3326-3329.
29. **Ibrahim, A. e Ashour, A.** ZnO/Si solar cells fabricated by spray pyrolysis technique. *Journal of Material Science: Material Electron*. 2006, Vol. 17, pp. 835-839.
30. **Vasu, V. e Subrahmanyam, A.** Carrier transport mechanism in indium tin oxide (ITO)/silicon heterojunctions: effect of chlorine. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2005, Vol. 80, pp. 823-827.
31. **Platzer-Bjorkman, C., et al.** Interface study of CuInSe<sub>2</sub>/ZnO and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers. *Thin Solid Films*. 2003, Vols. 431 – 432, pp. 321-325.

32. **Xu, Y., et al.** Heterojunction solar cells with n-type nanocrystalline silicon emitters on p-type c-si wafers. *Journal of Non-crystalline Solids*. 2006, pp. 1972-1975.
33. **Lévy-Clément, C., et al.** CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions. *Advanced Materials*. 2005, Vol. 17, pp. 1512-1515.
34. **Losurdo, M., et al.** Enhanced absorption in Au nanoparticles/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells exploiting Au surface plasmon resonance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, Vol. 93, pp. 1749–1754.
35. **Jeong, S., et al.** Electrodeposited ZnO/CuO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*. 2008, Vol. 53, pp. 2226-2231.
36. **Damon-Lacoste, J. e Roca i Cabarrocas, P.** Toward a better physical understanding of a-Si:H/c-Si heterojunction solar. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2009, Vol. 105, p. 063712.
37. **Özgür, Ü., Alivov, Ya. I. e Liu, C.** A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 4, 2005, Vol. 98, p. 041301.
38. *Characterization of p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Heterojunction Solar Cells.* **Georgieva, V. e Tanusevki, A.** s.l. : American Institute of Physics, 2009. 7th International Conference of the Balkan Physical Union. pp. 1074-1078.
39. **Marotti, R., et al.** Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006, Vol. 90, pp. 2356–2361.
40. **Hoffman, Randy L.** *Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices*. Tese de Doutorado, Oregon State University. Oregon, 2002.
41. **Mridha, S., Dutta, M. e Basak, D.** Photoresponse of n-ZnO/p-Si heterojunction towards ultraviolet/visible lights: thickness dependent behavior. *Journal of Material Science: Material Electron*. 2009, Vol. 20, pp. S376-S379.
42. **AJA.** <http://www.ajaint.com/whatis.htm>. [Online] [Citação: 12 de 05 de 2010.]
43. **Ramalho, Ruben.** *Atomic Force Microscopy - Principles and applications*. IST - IGC. 2008. Apresentação.
44. **West, P. e Ross, A.** *An Introduction to Atomic Force Microscopy Modes*. s.l. : Pacific Nanotechnology - Advancing Nanotechnology, 2006.
45. **Cohen, S. e Lightbody, M., [ed.].** *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy 3*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN: 0-306-46297-4.
46. **Adams, F.** *X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION*. University of Antwerp, Antwerp, Belgium. s.l. : Elsevier, 2005.
47. **Tsuji, K., Injuk, J. e Van Grieken, R., [ed.].** *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd, 2004. ISBN 0-471-48640-X.

48. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html#c1>. [Online] [Citação: 12 de 11 de 2008.]
49. **Liu, Y., et al.** Conversion of p-type to n-type Conductivity in Undoped ZnO Films by Increasing Operating Temperature. *Applied Surface Science*. 1 de December de 2010.
50. **Lin, S., et al.** Mechanism of Na-doped p-type ZnO films: Suppressing Na interstitials by codoping with H and Na of appropriate concentrations. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 6 de November de 2009, Vol. 106.

## 7 Anexos

- Anexo A - Efeito de Hall em função de T na amostra HJ1 não recozida
- Anexo B - Efeito de Hall em função de T na amostra HJ1 recozida



## Anexo A

Efeito de Hall em função de T na amostra HJ1 não recozida

HJ1 - normal (vidro Marienfeld)					
T	Rs ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	n ( $cm^{-3}$ )	Semicondutor
400	$7,05 \times 10^5$	3,88	15,5	$-1,04 \times 10^{17}$	N
390	$6,13 \times 10^5$	3,37	34,6	$-5,34 \times 10^{16}$	
380	$6,70 \times 10^5$	3,68	17,1	$-9,92 \times 10^{16}$	
370	$7,51 \times 10^5$	4,13	4,39	$3,44 \times 10^{17}$	P
360	$9,03 \times 10^5$	4,97	0,596	$2,11 \times 10^{18}$	
350	$9,96 \times 10^5$	5,48	7,89	$1,44 \times 10^{17}$	
340	$1,09 \times 10^6$	6	26,7	$3,90 \times 10^{16}$	
330	$1,12 \times 10^6$	6,14	37,9	$2,68 \times 10^{16}$	
320	$1,28 \times 10^6$	7,04	31,1	$-2,86 \times 10^{16}$	N
310	$1,60 \times 10^6$	8,8	36,7	$-1,94 \times 10^{16}$	
300	$6,65 \times 10^6$	36,6	5,55	$-3,08 \times 10^{16}$	
290	$9,13 \times 10^6$	50,2	12,7	$-9,82 \times 10^{15}$	
280	$1,15 \times 10^7$	63,3			
270	$1,20 \times 10^7$	66,2			
260	$1,17 \times 10^7$	64,5			
250	$8,95 \times 10^6$	49,2			

## Anexo B

Efeito de Hall em função de T na amostra HJ1 recozida

HJ1 - recozido variação da temperatura (vidro Marienfeld)					
Temp	Rs ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/V.s$ )	n ( $cm^{-3}$ )	Semicondutor
400	$1,44 \times 10^6$	7,91	237	$3,32 \times 10^{15}$	P
390	$1,54 \times 10^6$	8,46	26,9	$2,74 \times 10^{16}$	
380	$1,41 \times 10^6$	7,78	127	$6,31 \times 10^{15}$	
370	$1,53 \times 10^6$	8,4	54,2	$1,37 \times 10^{16}$	
360	$1,72 \times 10^6$	9,48	26,6	$2,47 \times 10^{16}$	
350	$1,97 \times 10^6$	10,8	104	$5,53 \times 10^{15}$	
340	$2,27 \times 10^6$	12,5	44,8	$1,12 \times 10^{16}$	
330	$2,65 \times 10^6$	14,6	90,9	$4,72 \times 10^{15}$	
320	$2,31 \times 10^6$	12,7	20,9	$2,35 \times 10^{16}$	
310	$2,87 \times 10^6$	15,8	11,8	$3,35 \times 10^{16}$	
300	$4,09 \times 10^6$	22,5	17,3	$1,61 \times 10^{16}$	
290	$4,41 \times 10^6$	24,3	15,2	$1,69 \times 10^{16}$	
280	$5,70 \times 10^6$	31,3			
270	$6,39 \times 10^6$	35,1			
260	$6,27 \times 10^6$	34,5			
250	$6,14 \times 10^6$	33,7			